

# **Bestimmung der Zusammensetzung von erhärtetem Beton**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Johannes Pfingsten, geb. Horsch

aus Stadthagen

genehmigt von der

Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften

der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

23. Oktober 2020

Dekan

Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Spitzer

Vorsitzender der Promotionskommission

Prof. Dr.-Ing. Heinz Palkowski

Betreuer

Prof. Dr. rer. nat. Albrecht Wolter

Gutachter

Prof. Dr. rer. nat. Martin Schneider

## Vorwort

Eine Arbeit wie diese lässt sich nicht ohne Unterstützung verfassen. Daher möchte ich mich bei einer Vielzahl von Personen oder Institutionen herzlich bedanken.

Die Arbeiten für die vorliegende Dissertation wurden in den Jahren 2013 bis 2018 am Forschungsinstitut der Zementindustrie Düsseldorf durchgeführt. Ein Teil der für diese Arbeit verwendeten Ergebnisse stammt aus dem IGF-Vorhaben 17829 N der Forschungsvereinigung VDZ gGmbH. Dieses Projekt wurde über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e. V. (AiF) im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Weitere Ergebnisse stammen aus einem von der Edith und Klaus Dyckerhoff-Stiftung geförderten Vorhaben. Bei beiden Institutionen möchte ich mich für ihre Unterstützung bedanken.

Herrn Professor Dr. Albrecht Wolter von der TU Clausthal spreche ich meinen Dank aus für die Betreuung während des Vorhabens und die Übernahme des Erstgutachtens. Herrn Professor Dr. Martin Schneider danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens. Bei beiden bedanke ich mich zudem für die konstruktiven Anregungen und Diskussionen zu dem behandelten Thema.

Herrn Dr.-Ing. Jörg Rickert danke ich für die Überlassung dieser spannenden Fragestellung und besonders für die stets wertvollen und hilfreichen Diskussionen.

Bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Forschungsinstituts der Zementindustrie, die in unterschiedlicher Weise zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich mich herzlich bedanken.

Frau Dipl.-Ing. Stephanie Hanning M.Sc. und ihren Kolleginnen und Kollegen im Labor für Instrumentelle Analytik der FH Münster drücke ich meinen Dank aus für die Durchführung der Mikro-Röntgenfluoreszenzanalysen.

Mein Dank gilt nicht zuletzt meiner Familie, die mich auf meinem Lebensweg begleitet hat und auf die ich mich immer verlassen kann. Im Besonderen danke ich meiner Frau Pia-Sophie, für ihre Liebe, ihre Geduld und ihr Verständnis in jeder Phase dieser Arbeit.

## Kurzzusammenfassung

Die nachträgliche Bestimmung der Betonzusammensetzung ist häufig im Zusammenhang mit Schäden oder Mängeln sowie bei der Revitalisierung von Betonbauwerken oder -bauteilen erforderlich. Für die Bestimmung des Zementgehaltes wird in Deutschland die Normenreihe DIN 52170 aus dem Jahr 1980 herangezogen. Verfahren zur Bestimmung der Zementart oder des Zusatzstoffgehaltes sind bislang nicht geregelt. Aufgrund der in DIN 52170 getroffenen Annahmen war damit zu rechnen, dass die Bestimmung des Zementgehaltes für manche Zement- und Gesteinsarten zu großen Fehlern führt. Das Ziel dieser Arbeit bestand daher darin, die Grenzen der DIN 52170 und mögliche Lösungswege zu diskutieren, ein alternatives Verfahren zur Bestimmung des Zementgehaltes zu entwickeln und Verfahren zur Abschätzung der Zementart zu erarbeiten.

Hierzu wurden 21 Betone mit bekannter Zusammensetzung hergestellt, bei denen insbesondere die Zement- und Gesteinskörnungsart sowie der Zement- und Zusatzstoffgehalt variiert wurden. Die Betone wurden in Anlehnung an DIN 52170 analysiert und mögliche Fehlereinflüsse diskutiert. Das alternative Verfahren zur Bestimmung des Zementgehaltes basierte auf einer orts aufgelösten Messung der Röntgenfluoreszenz mittels  $\mu$ -RFA. Die hieraus resultierenden Elementverteilungsbilder wurden bildanalytisch so kombiniert und ausgewertet, dass ein maximaler Kontrast zwischen Zementstein und Gesteinskörnung erreicht wurde. Anschließend wurden die Flächenanteile des Bindemittels und der Gesteinskörnung mit Hilfe von Schwellwertalgorithmen ermittelt und in Massenanteile umgerechnet. Die Ergebnisse belegen, dass die bildanalytische Bestimmung des Bindemittelgehaltes vielversprechend ist und grundsätzlich auch bei verschiedenen Zement- und Gesteinskörnungsarten angewendet werden kann.

Für die Abschätzung der Zementart wurde ebenfalls ein bildanalytischer Ansatz eingesetzt, der auf rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen und Elementverteilungsbildern der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) basierte. Mit Hilfe dieser Technik wurden die Flächenanteile der Zementhauptbestandteile ermittelt, in Massenanteile umgerechnet und auf den Zementgehalt des jeweiligen Bildausschnitts bezogen. Ein Vorteil dieses Verfahrens ist, dass dieses ohne Rückstellproben der Betonbestandteile eingesetzt werden kann. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Kompromiss zwischen möglichst großer Analysenfläche bei möglichst kurzer Messdauer konnten die Anteile der Zementhauptbestandteile und Betonzusatzstoffe halbquantitativ abgeschätzt werden. Für die Abschätzung des Hüttensandgehaltes wurde zudem ein nasschemisches Verfahren basierend auf CEN/TR 196-4 erarbeitet, das ohne apparative Analysemethoden auskommt.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Problemstellung</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>Stand des Wissens</b>	<b>8</b>
2.1	Verfahren zur Bestimmung des Zementgehaltes	8
2.1.1	Normenreihe DIN 52170	8
2.1.1.1	DIN 52170-1	8
2.1.1.2	DIN 52170-2	8
2.1.1.3	DIN 52170-3	10
2.1.1.4	DIN 52170-4	11
2.1.1.5	Beispielrechnungen nach DIN 52170-4	11
2.1.2	Weitere Analysenansätze	14
2.2	Verfahren zur Abschätzung der Zementart	17
2.2.1	Selektive Löseverfahren	17
2.2.2	Weitere Verfahren zur Abschätzung der Zementart	19
<b>3</b>	<b>Zielstellung und Vorgehensweise</b>	<b>22</b>
<b>4</b>	<b>Materialien</b>	<b>25</b>
4.1	Zementhauptbestandteile und Betonzusatzstoffe	25
4.2	Gesteinskörnungen	26
4.3	Wasser	27
4.4	Betonrezepturen	27
<b>5</b>	<b>Methoden</b>	<b>29</b>
5.1	Bestimmung des CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O-Gehalts	29
5.2	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	29
5.3	Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (μ-RFA)	30
5.4	Röntgenbeugungsanalyse	30
5.5	Bestimmung des TOC-Gehalts	30
5.6	Bestimmung des Calcium- und Magnesiumgehalts	31
5.7	Probenaufbereitung	31
5.7.1	Probenaufbereitung für die Bestimmung der Trockenrohichte und den (Zugabe-) Wassergehalt	31
5.7.2	Probenaufbereitung für nasschemische Untersuchungen und die Mischungsrückberechnung	31

5.7.3	Probenaufbereitung für die Bildanalyse	31
5.8	Selektives Löseverfahren in Anlehnung an CEN/TR 196-4	32
5.9	Bestimmung des gebundenen Wassers und Abschätzung des Hydratationsgrades der Zementbestandteile	32
5.10	Bestimmung der Trockenrohddichte nach DIN 52170-1	34
5.11	Bestimmung des Zugabewassergehaltes in Anlehnung an Dorner	34
5.12	Bestimmung des Zementgehaltes nach DIN 52170-2	35
5.13	Bestimmung des Zementgehaltes nach DIN 52170-4	36
5.14	Berechnung von Erwartungswerten	36
5.15	Bildanalytische Bestimmung des Zementgehaltes	38
5.16	Bildanalytische Abschätzung der Zementart und des Zusatzstoffgehaltes	38
5.17	Abschätzung des Zementgehaltes und der Zementart mittels Mischungsrückberechnung	38
5.18	Angabe von Fehlergrößen	40
<b>6</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>41</b>
6.1	Bestimmung des gebundenen Wassers und Abschätzung des Hydratationsgrades der Zementbestandteile	41
6.2	Bestimmung des Zementgehaltes in Anlehnung an DIN 52170	42
6.2.1	Einfluss von Randparametern auf den unlöslichen Rückstand des Betons	42
6.2.2	Einfluss des CO <sub>2</sub> -Gehaltes auf die Zementgehaltsbestimmung	45
6.2.3	Erwartungswerte und Fehleranalyse	46
6.2.4	Ergebnisse nach drei Varianten von DIN 52170-2	53
6.2.5	Ergebnisse nach drei Varianten von DIN 52170-4	55
6.3	Bildanalytische Bestimmung des Zementgehaltes	56
6.3.1	Messbedingungen	56
6.3.2	Bestimmung des Porenanteils	58
6.3.3	Bestimmung der Flächenanteile der Betonbestandteile	62
6.3.3.1	Bildanalytische Auswertungen	62
6.3.3.2	Berechnung der Betonzusammensetzung	68
6.3.4	Ergebnisse der bildanalytischen Zementgehaltsbestimmung	69
6.4	Bestimmung des Wassergehaltes (Zugabewasser) von Betonen	71

6.5	Mischungsrückberechnung zur Bestimmung des Zementgehaltes, der Zementart und des Zusatzstoffgehaltes	73
6.6	Nasschemische Abschätzung des Hüttensandgehaltes von Betonen	77
6.7	Bildanalytische Abschätzung der Anteile von Zementhauptbestandteilen und Zusatzstoffen in Betonen	80
6.7.1	Bestimmung des Flächenanteils von Kalkstein	82
6.7.2	Bestimmung des Flächenanteils von silikatischer Gesteinskörnung	84
6.7.3	Bestimmung des Flächenanteils von Hüttensand	86
6.7.4	Bestimmung des Flächenanteils von Puzzolanen	86
6.7.5	Berechnung sowie Darstellung der Ergebnisse	89
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>93</b>
7.1	Nasschemische Bestimmung des Zementgehaltes in Anlehnung an DIN 52170	93
7.2	Mischungsrückberechnung	97
7.3	Bildanalytische Bestimmung des Zementgehaltes	98
7.4	Bestimmung des Wassergehaltes (Zugabewasser) von Betonen	99
7.5	Nasschemische Abschätzung des Hüttensandgehaltes an Betonen	100
7.6	Bildanalytische Abschätzung der Zementart	101
<b>8</b>	<b>Literatur</b>	<b>104</b>
8.1	Zitierte Normen	104
8.2	Zitierte Fachliteratur	105
<b>9</b>	<b>Anhang</b>	<b>113</b>
<b>A</b>	<b>Tabellen</b>	<b>113</b>
<b>B</b>	<b>Bilder</b>	<b>119</b>
<b>C</b>	<b>Herleitung und Prüfung von Formeln</b>	<b>129</b>

## Abkürzungsverzeichnis

chemische Verbindungen:

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminiumoxid
BaSO <sub>4</sub>	Bariumsulfat
CaO	Calciumoxidgehalt
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
DEA	Diethylamin
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
HCl	Salzsäure
HNO <sub>3</sub>	Salpetersäure
KOH	Kaliumhydroxid
MgO	Magnesiumoxidgehalt
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Natriumcarbonat
TEA	Triethanolamin
ZnO	Zinkoxid

weitere Abkürzungen:

A	Flächenanteil
C1 bis C21	Kurzbezeichnungen der hergestellten Betone
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
GLB	Glühbeständiges
GK	Index für Gesteinskörnung
G'	Gesteinskörnungsanteil [M.-%]
HG	Hydratationsgrad
IR	Infrarot
△	Fehler in der Fehlerfortpflanzung
ρ	Dichte
Θ	Winkel
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RRSB-Verteilung	Rosin-Rammler-Sperling-Bennett-Verteilung
TIC	Anorganischer Kohlenstoff (engl. total inorganic carbon)
TOC	Organischer Kohlenstoff (engl. total organic carbon)
UR	Unlöslicher Rückstand
V	Index für Flugasche
V'	Flugaschegehalt [M.-%]
V <sub>Z</sub>	Zementvolumen
V <sub>Zst.</sub>	Zementsteinvolumen
W <sub>geb</sub>	Anteil des gebundenen Wassers
W <sub>NV</sub>	Anteil des nicht verdampfbaren Wassers



W‘	Wasseranteil [M.-%]
w/z	Wasser zu Zement Massen-Verhältnis
μ-RFA	Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse
Z	Index für Zement
Z‘	Zementanteil [M.-%]
ZG	Zementgehalt [kg/m <sup>3</sup> ]
Zst.	Index für Zementstein

# 1 Einleitung und Problemstellung

Beton ist weltweit einer der am meisten verwendeten Baustoffe. Er zeichnet sich unter anderem durch eine hohe Festigkeit und Dauerhaftigkeit aus. Um die Dauerhaftigkeit eines Betons zu gewährleisten, muss die Betonzusammensetzung so gewählt werden, dass diese den erwarteten Umgebungsbedingungen, bzw. Expositionen standhalten kann. Die Betonnormen EN 206 und DIN 1045-2 beschreiben hierzu aktuell verschiedene Expositionsszenarien und geben Hinweise, wie ein Beton für das jeweilige Expositionsszenario zusammengesetzt sein sollte [DIN EN 206-1:2000], [DIN 1045-2:2008]. Hierbei werden der Mindestzementgehalt, der maximale w/z-Wert, die Anrechnung von Betonzusatzstoffen und geeignete Zementarten geregelt. Im Falle einer Sanierung oder Umnutzung eines Bauwerks, bei der die weitere Dauerhaftigkeit beurteilt werden soll, oder in dem sich das Expositionsszenario ändern könnte, müssen diese Parameter nachträglich am erhärteten Beton ermittelt werden. Auch im Falle von Mängeln oder Schäden am Bauwerk wird häufig eine Überprüfung der Betonzusammensetzung gefordert.

In Deutschland beschreibt die Normenreihe DIN 52170 (Teil 1 bis 4) aus dem Jahr 1980 die Bestimmung des Zementgehaltes am Festbeton. Bis zum Jahr 2001 waren in Deutschland 12 Zementarten genormt [DIN 1164-1:1994]. Der Portlandzementanteil betrug z. B. im Jahr 1985 rd. 75,1% des Zementversandes [BDZ 1985]. Heute sind europaweit 27 Zementarten genormt [DIN EN 197-1:2011] und der Portlandzementanteil betrug im Jahr 2017 nur noch 27,6% des Zementversandes [VDZ 2018]. Der verbleibende Anteil verteilte sich auf die anderen Zementarten, die weitere Hauptbestandteile neben Portlandzementklinker enthielten. Zusätzlich ist der Einsatz von Steinkohlenflugasche als Betonzusatzstoff von rd. 1,8 Mio t im Jahr 1985 [Sch 1990] auf über 3 Mio t im Jahr 2014 [WIN2016] angestiegen. Die größere Vielfalt an Zementarten sowie der geringere Anteil an Portlandzement in der Anwendung von Zementen gegenüber 1980 lassen schlussfolgern, dass einige Annahmen in der Normenreihe DIN 52170 häufig nicht mehr erfüllt sind. Zudem kann das Verfahren nicht bei Betonen angewendet werden, die teilweise säurelösliche, nichtcarbonatische Gesteinskörnungen enthalten, wie z. B. Basalt, Diabas, Gabbro, Grauwacke, Schlacken und einige leichte Gesteinskörnungen, sofern die Gesteinskörnungen nicht als Rückstellproben vorliegen [DIN 52170-2:1980]. Demnach steht häufig kein verlässliches Verfahren zur nachträglichen Bestimmung des Zementgehaltes zur Verfügung. Verfahren zur Bestimmung der Zementart oder des w/z-Wertes am Beton sind bislang in Deutschland nicht etabliert und genormt. Eine nachträgliche Überprüfung der Betonzusammensetzung am erhärteten Beton ist daher häufig nicht möglich.

Ein Teil der für diese Arbeit verwendeten Ergebnisse stammt aus dem IGF-Vorhaben 17829 N der Forschungsvereinigung VDZ gGmbH [VDZ 2016]. Dieses Projekt wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund

eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Weitere Ergebnisse stammen aus einem von der Edith und Klaus Dyckerhoff-Stiftung geförderten Vorhaben. Die Ergebnisse aus diesen Forschungsvorhaben sowie alle weiteren eigenen Ergebnisse werden in dieser Arbeit nicht mit einer Quellenangabe versehen.

## 2 Stand des Wissens

### 2.1 Verfahren zur Bestimmung des Zementgehaltes

#### 2.1.1 Normenreihe DIN 52170

Die deutsche Normenreihe DIN 52170 ist in vier Teile gegliedert. Die folgenden Abschnitte beschreiben die Grundlagen und in der Literatur beschriebene Genauigkeiten und Grenzen der Verfahren. Mit Hilfe von Beispielrechnungen werden zudem die Einschränkungen des Verfahrens nach [DIN 52170-4:1980] aufgezeigt. Ergänzende Hinweise zur Anwendung dieser Verfahren oder Abweichungen von den Normen [DIN 52170-1:1980], [DIN 52170-2:1980] und [DIN 52170-4:1980] im Rahmen dieser Arbeit sind in Abschnitt 5.10, 5.12 und 5.13 dargestellt.

##### 2.1.1.1 DIN 52170-1

[DIN 52170-1:1980] beschreibt Grundbegriffe, die Probenahme und die Bestimmung der Trockenrohdichte des Betons. Eine repräsentative Probenahme ist für eine präzise Bestimmung der Betonzusammensetzung von entscheidender Bedeutung [Ste; Här 2003]. Fehler in der Probenahme können durch die Analytik nicht mehr ausgeglichen werden. Der Einfluss der Nachbehandlung, fehlerhaftes Einbauen, Verdichten und Entmischungsvorgänge können die Ergebnisse bei der Bestimmung der Trockenrohdichte beeinflussen, wenn die Probenahme nicht repräsentativ erfolgt [Unt; Rig 2010], [Stu 1978]. Die Menge der zu entnehmenden Probe richtet sich gemäß [DIN 52170-1:1980] nach dem Größtkorn der Gesteinskörnung und beträgt zwischen 2 kg und 15 kg im Korngrößenbereich von 2 bis 63 mm. Leider stehen diese Probenmengen in der Praxis häufig nicht zur Verfügung, sodass mit verminderter Genauigkeit zu rechnen ist [Ste; Här 2003]. Die Trockenrohdichte wird benötigt, um die Zementanteile von M.-% in die betontechnologisch relevanten Zementgehalte mit der Einheit kg/m<sup>3</sup> umrechnen zu können.

##### 2.1.1.2 DIN 52170-2

In [DIN 52170-2:1980] wird einerseits der in Salzsäure unlösliche Rückstand (*Abk.* „UR“) eines Betons ermittelt, der sich modellhaft aus dem salzsäureunlöslichen Anteil des Zementes ( $UR_Z$ ) und der Gesteinskörnung ( $UR_{GK}$ ) und deren jeweiligen Anteil im Beton zusammensetzt. Andererseits wird das Glühbeständige (*Abk.* „GLB“ =  $1 - \text{Glühverlust}$ ) des Betons ( $GLB_{\text{Beton}}$ ) ermittelt, das sich modellhaft aus dem Glühbeständigen des Zementes ( $GLB_Z$ ), der Gesteinskörnung ( $GLB_{GK}$ ) und deren Anteil im Beton abzüglich des gebundenen Wassers (z. B. in Hydratationsprodukten und Poren) zusammensetzt. Durch Kombination der beiden Gleichungen ergeben sich Bestimmungsgleichungen für den Zement- ( $Z'$ ) und Gesteinskörnungsanteil ( $G'$ ) eines Betons (vgl. Anhang C). Alle Größen sind hierbei in M.-% angegeben.

$$Z' = \frac{GLB_{Beton} \times UR_{GK} - GLB_{GK} \times UR_{Beton}}{GLB_Z \times UR_{GK} - GLB_{GK} \times UR_Z} \times 100\% \quad (2-1)$$

$$G' = \frac{GLB_Z \times UR_{Beton} - GLB_{Beton} \times UR_Z}{GLB_Z \times UR_{GK} - GLB_{GK} \times UR_Z} \times 100\% \quad (2-2)$$

In [DIN 52170-2:1980] werden Annahmewerte bzw. Erfahrungswerte für die in Salzsäure unlöslichen Rückstände und die Glühverluste von Zement und Gesteinskörnung angegeben, die in **Tabelle 2-1** aufgeführt sind. So soll eine Analyse von unbekannten Betonen ohne Rückstellproben möglich sein.

**Tabelle 2-1** Erfahrungswerte für das Glühbeständige und den salzsäureunlöslichen Rückstand von Zementen und Gesteinskörnungen gemäß DIN 52170-2

Parameter	Erfahrungswert
Glühbeständiges (Zement)	99%
Glühbeständiges (Gesteinskörnung)	99%
Unlöslicher Rückstand (Zement)	0%
Unlöslicher Rückstand (Gesteinskörnung)	98%

Das Verfahren ist damit jedoch nur auf Betone anwendbar, bei denen die Erfahrungswerte zutreffend sind. Betone, die Basalt, Schlacken, Diabas, Gabbro, Granit, Grauwacke, natürliche oder künstliche Leichtzuschläge als Gesteinskörnungen enthalten, gehören nicht zum Geltungsbereich von [DIN 52170-2:1980], da diese Gesteinskörnungen salzsäurelösliche, nichtcarbonatische Phasen enthalten können [DIN 52170-4:1980]. Minnick verweist zudem auf Syenit, Diorit, Peridotit, Dacit, Andesit, Arkose, Gips und Serpentin als potentiell säurelösliche oder gelbildende Gesteinskörnungen [Min 1966]. Ergänzend gibt er potentiell säurelösliche oder gelbildende Mineralien an. Verfahren zum Nachweis dieser Körnungen sind in der deutschen Norm nicht vorgegeben. Als säureunlösliche Gesteinskörnung gemäß [DIN 52170-2:1980] gilt eine Gesteinskörnung, wenn sie nicht zu den oben genannten Körnungen zählt und der CO<sub>2</sub>-Gehalt des Betons <0,75 M.-% beträgt (nicht carbonatisierter Bereich des Betons). Ist der CO<sub>2</sub>-Gehalt größer, so geht die Norm von einer kalkstein- oder dolomithaltigen Gesteinskörnung aus. Unter Verwendung der oben genannten Erfahrungswerte wird in [DIN 52170-2:1980] eine Unsicherheit von 10% für den Zementgehalt angegeben. Für kalkstein- oder dolomithaltige Gesteinskörnungen werden neben dem Glühbeständigen und dem unlöslichen Rückstand auch der CO<sub>2</sub>- und MgO-Gehalt des Betons bei der Berechnung des Zementgehaltes verwendet. Aus diesen Größen wird eine stöchiometrische Calcit- oder Dolomitmenge berechnet und der Gesteinskörnung zugeordnet. Die Grundlagen zu dieser Berechnung werden in [Pis 1972] beschrieben. Unter Verwendung der Erfahrungswerte aus **Tabelle 2-1** ergeben sich für den Zement- und Gesteinskörnungsanteil folgende Bestimmungsgleichungen (alle Ergebnisse in M.-% angegeben):

$$Z' = 1,01 \times GLB_{\text{Beton}} - 1,02 \times UR_{\text{Beton}} - 1,27 \times CO_2 + 0,38 \times MgO \quad (2-3)$$

$$G' = 1,02 \times UR_{\text{Beton}} + 2,27 \times CO_2 - 0,38 \times MgO \quad (2-4)$$

Für die Berechnung des Zementgehalts (ZG) in kg/m<sup>3</sup> wird die Trockenrohdichte des Betons benötigt (vgl. (2-6)). Der Gesteinskörnungsgehalt in kg/m<sup>3</sup> wird analog mithilfe des Gesteinskörnungsanteils berechnet.

$$ZG = \frac{Z' \times \text{Trockenrohdichte [kg/m}^3\text{]}}{100} \quad (2-5)$$

Dieser Normenteil bewegt sich in einem Spannungsfeld: Einerseits soll ein möglichst breit anwendbares Verfahren zur Verfügung gestellt werden, das ohne Rückstellproben der Ausgangsstoffe auskommt, da diese nur selten vorliegen. Andererseits lässt sich dies nur realisieren, indem Annahmen zu den Eigenschaften der Ausgangsstoffe in Form der Erfahrungswerte getroffen werden. Fehlerhafte bzw. unzutreffende Annahmen führen jedoch zu fehlerhaften Ergebnissen und damit ggf. falschen Schlussfolgerungen. Die Nutzung von Erfahrungswerten für den unlöslichen Rückstand und das Glühbeständige der Zemente ist insofern problematisch, als dass die Kenngrößen aus CEM I-Zementen entstanden sind und bei CEM II- oder CEM III-Zementen zu Fehlern führen können [Unt; Rig 2010]. Beispielsweise ergeben sich bei kalksteinhaltigen Zementen kleinere Anteile im Glühbeständigen als 99% und insbesondere bei puzzolanhaltigen Zementen größere unlösliche Rückstände als 0%. Bei den Gesteinskörnungen kann die Annahme der Salzsäureunlöslichkeit zu größeren Fehlern führen, z. B. wenn die oben angegebenen Gesteinskörnungen Basalt, Schlacken, Diabas, Gabbro, Granit, Grauwacke, natürliche oder künstliche Leichtzuschläge nicht korrekt identifiziert werden können. Untersuchungen und Berechnungen zur Genauigkeit und möglichen Fehlern des Verfahrens sind in [Ste; Här 2003], [Unt; Rig 2010] und [Boo; Rec; Bök 2014] angegeben.

#### 2.1.1.3 DIN 52170-3

[DIN 52170-3:1980] ist für die Bestimmung der Zusammensetzung von erhärteten Betonen mit säureunlöslicher Gesteinskörnung vorgesehen. Sie bietet die Möglichkeit, die Korngrößenverteilung der Gesteinskörnung zu bestimmen. Das Prinzip der Bestimmung entspricht weitgehend der DIN 52170-2 jedoch mit veränderter Vorzerkleinerung, da die Gesteinskörnung in ihrer Korngröße nicht verändert werden darf. Dieses Verfahren wurde in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht eingesetzt, da die Bestimmung der Sieblinie nicht Bestandteil dieser Arbeit war.

#### 2.1.1.4 DIN 52170-4

[DIN 52170-4:1980] ist anwendbar, wenn Ausgangsstoffe teilweise oder vollständig verfügbar sind. In diesem Fall können in Gleichung (2-1) die experimentell ermittelten Eigenschaften der Zemente und Gesteinskörnungen anstelle der Erfahrungswerte aus **Tabelle 2-1** verwendet werden. Zusätzlich enthält [DIN 52170-4:1980] zwei weitere Bestimmungsgleichungen (2-6) und (2-7), die den Calciumgehalt des Zements, der Gesteinskörnung und des Betons berücksichtigen.

$$Z' = \frac{GLB_{Beton} \times CaO_{GK} - GLB_{GK} \times CaO_{Beton}}{GLB_Z \times CaO_{GK} - GLB_{GK} \times CaO_Z} \times 100\% \quad (2-6)$$

$$Z' = \frac{UR_{Beton} \times CaO_{GK} - UR_{GK} \times CaO_{Beton}}{UR_Z \times CaO_{GK} - UR_{GK} \times CaO_Z} \times 100\% \quad (2-7)$$

Weichen die Ergebnisse der drei Bestimmungsgleichungen (2-1), (2-6) und (2-7) um mehr als  $\pm 10\%$  von dem Mittelwert ab, so wird in der Norm angenommen, dass sich die Gesteinskörnungszusammensetzung des Betons und der Rückstellprobe unterscheidet. In diesem Fall wird bei salzsäureunlöslichen Gesteinskörnungen Gleichung (2-1) angewendet und für die Eigenschaften der Gesteinskörnung die Annahmewerte aus **Tabelle 2-1** eingesetzt. Bei Kalkstein- oder dolomithaltigen Gesteinskörnungen findet Gleichung (2-8) ( $CO_2$ -Gehalt des Betons  $> 0,75$  M.-%) Anwendung.

$$Z' = \frac{GLB_{Beton} \times 98 - 99 \times UR_{Beton}}{GLB_Z \times 98 - 99 \times UR_Z} \times 100\% - 1,27 \times CO_2 + 0,38 \times MgO \quad (2-8)$$

Stephan et al. zeigten, dass selbst wenn die Ausgangsstoffe vorhanden waren, keine höhere Bestimmungsgenauigkeit für die Betonzusammensetzung mit diesem Verfahren erreicht werden konnte [Ste; Här 2003]. In der genannten Arbeit wurden jedoch geringere Probenmengen verwendet, als gemäß DIN 52170-1 vorgesehen sind, da diese geringeren Mengen eher der gängigen Praxis entsprechen.

#### 2.1.1.5 Beispielrechnungen nach DIN 52170-4

Die nachfolgenden Beispielrechnungen wurden auf Basis der Ausgangsstoffe dieser Arbeit durchgeführt, die in Abschnitt 4 beschrieben werden. Sie beruhen auf der Berechnung von Erwartungswerten für die einzelnen Messgrößen, die in Abschnitt 5.14 näher erläutert werden.

Vorteil bei der Anwendung von [DIN 52170-4:1980] ist, dass bestenfalls keine Annahmewerte für die Eigenschaften der Betonausgangsstoffe verwendet werden müssen. Daher wird für dieses Verfahren i. d. R. eine höhere Genauigkeit bei der Bestimmung des Zementgehaltes gegenüber [DIN 52170-2:1980] erwartet. Zusätzlich können auch Betone analysiert werden, die salzsäurelösliche Gesteinskörnungen oder salzsäureunlösliche Zementhauptbestandteile enthalten. Während für viele Betone tatsächlich eine

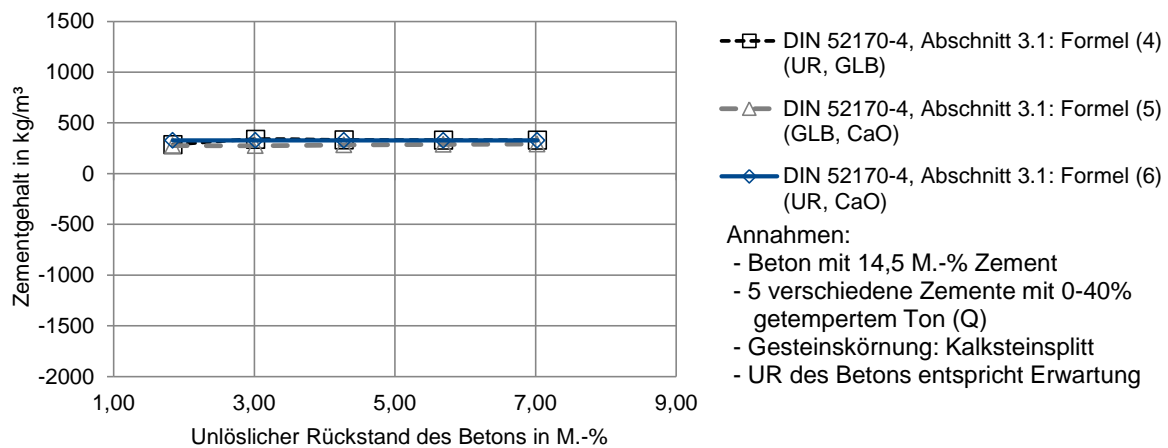
höhere Genauigkeit bei der Bestimmung des Zementgehaltes nach [DIN 52170-4:1980] erwartet werden darf, können unter ungünstigen Umständen jedoch auch schlechtere Ergebnisse resultieren, als bei Anwendung von [DIN 52170-2:1980]. Anhand einer Gaußschen Fehlerfortpflanzungsrechnung wurden die Größen ermittelt, die einen besonders großen Einfluss auf das Ergebnis haben. Die Gleichungen zur Fehlerfortpflanzung sind im Anhang C angegeben. Die Einflüsse unterschieden sich je nach Betonzusammensetzung. Ein besonders großer Einfluss wurde festgestellt, wenn der unlösliche Rückstand des Betons klein ist, z. B. bei Kalksteinsplitt als Gesteinskörnung, und der unlösliche Rückstand des Zementes größer 0 ist, z. B. bei Puzzolanen als Zementhauptbestandteil. Dieser Umstand wird im Folgenden anhand einer Beispielrechnung mit 5 Betonen verdeutlicht, die sich ausschließlich in ihrer Zementart unterscheiden. Als Gesteinskörnung wurde ein Kalksteinsplitt angenommen und die Zemente enthielten zwischen 0 und 40 M.-% eines Puzzolans. **Tabelle 2-2** zeigt die angenommenen Eigenschaften der Betonbestandteile. Als Zementgehalt wurden 14,5 M.-% angenommen (ca. 320 kg/m<sup>3</sup>). Der Wassergehalt des Betons wurde in dieser Beispielrechnung vernachlässigt, sodass der Gesteinskörnungsanteil 85,5 M.-% beträgt. **Bild 2-1** bis **Bild 2-3** zeigen die Anwendung von [DIN 52170-4:1980] auf diese Betone.

**Tabelle 2-2** Berechnungsgrundlage für Beispielrechnung nach DIN 52170-4

Parameter	Einheit	Beton 1	Beton 2	Beton 3	Beton 4	Beton 5
Zementgehalt (soll)	M.-%	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5
Puzzolananteil im Zement		0	10	20	30	40
UR <sub>Z</sub>		1,6	9,7	18,4	28,2	37,4
CO <sub>2,Z</sub>		0,3				
GLB <sub>Z</sub>		99,3				
MgO <sub>Z</sub>		0,8				
CaO <sub>Z</sub>		58,4	59,7	53,3	47,0	40,6
UR <sub>GK</sub>		1,9				
CO <sub>2,GK</sub>		43,4				
GLB <sub>GK</sub>		56,3				
MgO <sub>GK</sub>		0,6				
CaO <sub>GK</sub>		56,1				

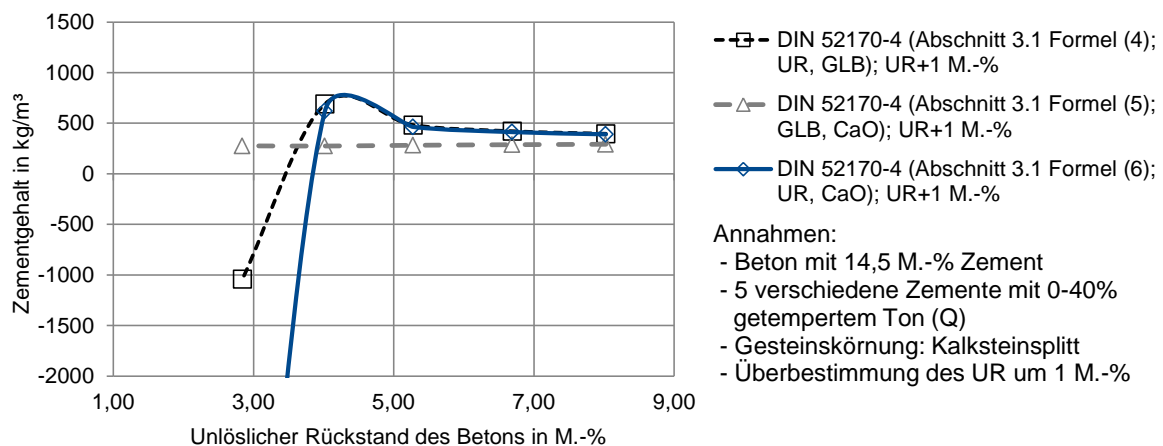
Unter Vernachlässigung von z. B. experimentellen Ungenauigkeiten resultieren für die Betone mit diesen Zementarten Zementgehalte in der richtigen Größenordnung (vgl. **Bild 2-1**).



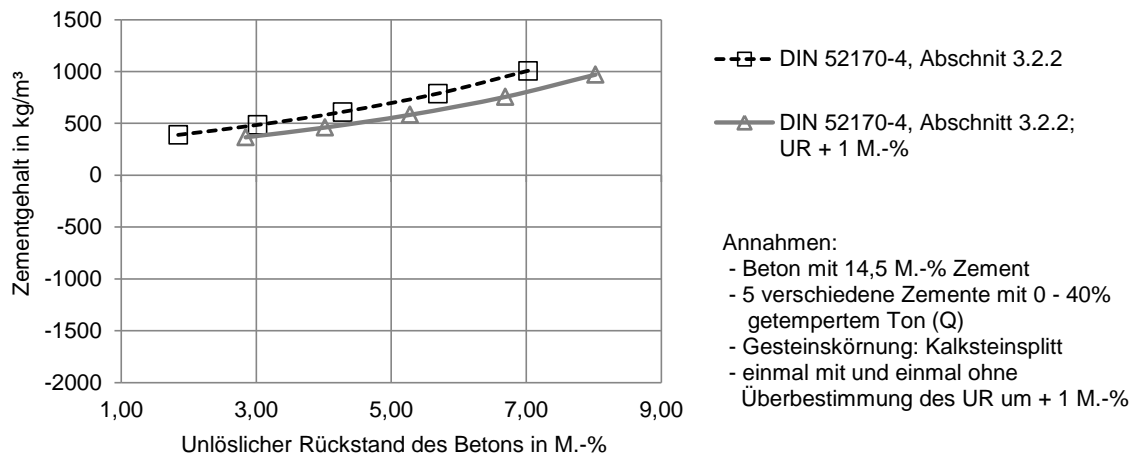


**Bild 2-1** Beispielrechnungen nach DIN 52170-4 für 5 Betone, die sich in der Zementart unterscheiden: Berechnung nach Abschnitt 3.1 der Norm, unlöslicher Rückstand entspricht Erwartungen

Treten jedoch Abweichungen von den zu erwartenden Messgrößen auf, z. B. durch Analysungenauigkeiten oder die Anwesenheit von Betonzusatzstoffen, die nicht in der Normenreihe DIN 52170 berücksichtigt werden, so können deutliche Fehlbestimmungen des Zementgehaltes auftreten. Fällt der unlösliche Rückstand z. B. 1 M.-% höher aus, als durch den Zement und die Gesteinskörnung zu erwarten wäre, z. B. bei Anwesenheit von rd. 1 M.-% säureunlöslicher Flugasche als Betonzusatzstoff, so zeigt **Bild 2-2**, dass teilweise deutliche Fehler in Abhängigkeit des unlöslichen Rückstandes des Betons auftreten. Das in [DIN 52170-4:1980] Abschnitt 3.1 beschriebene Verfahren ist demnach wenig robust bei niedrigen unlöslichen Rückständen der Betone. Da die Ergebnisse nach den drei Bestimmungsgleichungen (2-1), (2-6) und (2-7) um mehr als 10% vom Mittelwert abweichen, muss laut Norm nach Gleichung (2-8) ausgewertet werden. **Bild 2-3** zeigt jedoch, dass im vorliegenden Beispiel auch nach dieser Gleichung erhebliche Fehler für den Zementgehalt resultieren.



**Bild 2-2** Beispielrechnungen nach DIN 52170-4 für 5 Betone, die sich in der Zementart unterscheiden: Berechnung nach Abschnitt 3.1 der Norm, unlöslicher Rückstand + 1M.-%



**Bild 2-3** Beispielrechnungen nach DIN 52170-4 für 5 Betone, die sich in der Zementart unterscheiden: Berechnung nach Abschnitt 3.2.2 der Norm

Eine experimentelle Überprüfung dieser Beispielrechnungen kann in Abschnitt 6.2.5 nachvollzogen werden.

### 2.1.2 Weitere Analysenansätze

Das britische Normverfahren [BS 1881-124:2015] beschreibt die Probenaufbereitung, die Bestimmung des Zementgehaltes, des Wassergehaltes und der löslichen Alkalien, Chloride und Sulfate im erhärteten Beton. Das Verfahren zur Bestimmung des Zementgehaltes basiert auf der Bestimmung des salzsäureunlöslichen Rückstandes und dem löslichen Calcium- oder Siliciumgehalt des Betons. Liegen Zement und Gesteinskörnung als Rückstellproben vor, so wird der Calcium- oder Siliciumgehalt auch bei diesen Ausgangsstoffen ermittelt. Gleichung (2-9) zeigt die Formel unter Verwendung des Calciumoxidgehaltes in [BS 1881-124:2015]. Eine Herleitung der Formel ist in Anhang C angegeben.

$$Z' = \frac{CaO_{Beton} - CaO_{GK}}{CaO_Z - 1,23 * CaO_{GK}} \times 100\% \quad (2-9)$$

Der Faktor 1,23 in Gleichung (2-9) resultiert aus der Annahme eines gebundenen Wassergehaltes im Beton. Liegen keine Rückstellproben vor, so können entweder Annahmen für den Calcium- bzw. Siliciumgehalt des Zements oder der Gesteinskörnung getroffen werden oder alternativ der unlösliche Rückstand als Maß für den Gesteinskörnungsanteil angenommen werden. Die Wahl, ob der Calcium- oder lösliche Siliciumgehalt bei der Berechnung verwendet wird, hängt vom Calciumgehalt der Gesteinskörnung ab. Enthält die Gesteinskörnung signifikante Anteile an Calcium, so muss der lösliche Siliciumgehalt verwendet werden. Je größer die löslichen Anteile der Gesteinskörnung (Calcium oder Silicium), desto größer ist der potentielle Fehler des Verfahrens [Min 1966]. Insbesondere wenn keine Rückstellproben vorliegen, kann die Annahme von Werten zu großen Fehlern führen. Alternativ verweist [BS 1881-124:2015] auf die petrographische Betonanalyse nach [BS 1881-211:2015] bzw.

[ASTM C 856a]. In [Bar; Ing 2013] wurden Streubreiten an Ergebnissen der nasschemischen Verfahren der britischen Norm BS 1881-124 anhand von Ringversuchsergebnissen angegeben. Für den Zementgehalt wurden Streuungen von bis zu  $\pm 160 \text{ kg/m}^3$  ermittelt. Auch bei den weiteren Parametern der Norm zur Bestimmung des w/z-Wertes, des löslichen Alkali- und Chloridgehaltes wurden große Streuungen und teilweise systematische Abweichungen zu den Zielwerten beobachtet. Ein vergleichbares Verfahren wurde in [Stu 1978] als EMPA-Verfahren beschrieben.

Ein ähnliches Vorgehen wie in BS 1881-124 wird in der amerikanischen Norm [ASTM C 1084:2010] dargestellt, die sich auf die Bestimmung des Portlandzementgehaltes beschränkt. Diese Norm bietet zwei Möglichkeiten zur Bestimmung des Zementgehaltes. Einerseits kann der Zementanteil ähnlich der BS 1881-124 über den salzsäurelöslichen Calcium- oder Siliciumgehalt ermittelt werden.

$$Z' = \frac{CaO_{Beton}}{CaO_{Zement}} \times 100\% \quad (2-10)$$

Der Calcium- und Siliciumgehalt des Zementes muss demnach bekannt sein oder angenommen werden. Das Verfahren impliziert zudem, dass Calcium und/ oder Silicium im Zement vollständig löslich und in der Gesteinskörnung nicht vorhanden oder vollständig unlöslich sind und damit vernachlässigt werden können. Da viele calciumhaltige Verbindungen in Gesteinskörnungen salzsäurelöslich sind, kann die Bestimmung auf Basis des Calciumgehalts demnach nur bei calciumfreien Gesteinskörnungen angewendet werden. Für jedes Prozent lösliches Calcium, das aus der Gesteinskörnung resultiert, entsteht laut [ASTM C 1084:2010] ein Fehler im Zementgehalt von rd. 1,6%. Die Norm verweist zudem darauf, dass für jedes Prozent lösliches Silicium aus der Gesteinskörnung ein Fehler im Zementgehalt von rd. 4,7% entsteht. Grundsätzlich kann das Verfahren auch mit anderen Elementen als Calcium oder Silicium durchgeführt werden. Je geringer der Anteil des Oxids im Zement, desto größer kann der Fehler durch lösliche Anteile der Gesteinskörnung ausfallen.

Neben dieser Oxid-Methode bietet die Norm auch die Bestimmung des Portlandzementgehaltes mit der Maleinsäure-Methode an. Hierbei soll der Zementstein mittels Maleinsäure gelöst werden. Für die Berechnung des Zementanteils werden der unlösliche Rückstand (UR) und der Anteil gebundenen Wassers ( $W_{geb}$ ) benötigt.

$$Z' = 100 - UR - W_{geb} \quad (2-11)$$

Der Anteil gebundenen Wassers wird ermittelt, indem die ofengetrocknete Probe ( $115^\circ\text{C}$ ) bei  $520^\circ\text{C}$  bis zur Massekonstanz geglüht wird. Die ASTM-Norm gibt an, dass grundsätzlich alle Gesteinskörnungen, die potentiell salzsäurelösliche Phasen enthalten, auch maleinsäurelöslich sein könnten. Zudem können carbonatisierte Phasen sowie nicht hydratisierte Aluminate und Ferrite des Klinkers unlöslich sein. Dafür sei in einem Ringversuch rd. 40% von enthaltener Flugasche gelöst und damit dem Zementgehalt zugeordnet worden [ASTM C 1084:2010]. Weitere Anwendungshinweise zur

Zementgehaltsbestimmung gemäß [ASTM C 1084:2010] werden in [Min 1966], [Him 1978], [Him 2006] beschrieben. Eine Variation des amerikanischen Normverfahrens (basierend auf dem Aluminium- und Eisengehalt) wurde in [Chi; Gui; Gal; Váz 1994] eingesetzt, um den Anteil an Tonerdezement in Betonen zu ermitteln. Kasai et al. nutzten Natriumgluconat als selektives Lösemittel für Zementstein [Kas; Kas; Mat 1986], um eine Auflösung von Calciumcarbonat in Gesteinskörnungen zu vermeiden. Die Auflösung des Zementsteins betrug im besten Fall jedoch nur rd. 90% und die Carbonatisierung des Zementsteins stellte sich als Herausforderung heraus.

In [Bin 2004] basierte die Bestimmung des Zementgehaltes und der Bindemittelzusammensetzung auf dem säureunlöslichen Rückstand sowie der Elementanalyse der gelösten Bestandteile. Es wurden trasshaltige Betone untersucht. Über den  $\text{CO}_2$  –Gehalt wurde der ggf. an Carbonate gebundene Calciumgehalt korrigiert und der Gesteinskörnung zugeordnet. Anschließend wurden die gelösten Anteile von Calcium, Silicium und Aluminium normiert und in ein Dreistoffdiagramm eingetragen. Auf der Verbindungslinie zwischen reinem Portlandzement und reinem Trass wurden die gelösten Elemente eingetragen und der jeweilige Anteil anhand des Schwerpunktes ermittelt. Die Löslichkeit von Trass wurde an einer Rückstellprobe ermittelt und anschließend korrigiert. Des Weiteren wurde eine Korrelation zwischen dem Portlandzementanteil und dem Anteil gebundenen Wassers oder dem Sulfatgehalt des Betons zur Plausibilitätskontrolle verwendet. Diese Korrelation kann bei modernen Betonen nicht mehr vorausgesetzt werden, da die Sulfatgehalte der Zemente variieren (nicht mit dem Portlandzementanteil korrelieren müssen) und zudem Gesteinskörnungen durchaus nachweisbare Sulfatgehalte aufweisen können. Dies wird durch **Bild B-7** (Anhang) veranschaulicht, in dem die Ergebnisse der berechneten Erwartungswerte für den Sulfatgehalt der in dieser Arbeit hergestellten Betone dargestellt sind. Die Berechnung erfolge analog Gleichung (5-7) in Abschnitt 5.14. Ein weiteres selektives Löseverfahren, das Essigsäure-Verfahren nach Dorner, ist dem Verfasser nach sowohl für die Trennung von Zementstein und silikatischer, wie carbonatischer Gesteinskörnung geeignet [Dor 1997]. Dieses Verfahren nutzt aus, dass Eisessig nur schwach dissoziiert vorliegt und damit zwar Zementstein aufzulösen vermag, carbonatische Gesteinskörnung jedoch nicht angegriffen wird. Für die Zementgehaltsbestimmung wurde mit diesem Verfahren eine Genauigkeit von 3% angegeben. Spätere Untersuchungen stellten mit einer modifizierten Vorgehensweise Fehler von 2,5 bis 17% fest [Gät 2004]. Einige Verfahren zur Bestimmung des Zementgehalts, weiterer Parameter sowie allgemeine Hinweise zur nachträglichen Betonanalyse sind in [Fig; Bow 1971] zusammengefasst.

Weitere Analyseansätze, die nicht auf nasschemischen Verfahren basieren, nutzen verschiedene analytische Techniken. In [Fre; Müh 1970] wurde den Zementen Indiumoxid als Marker in einer Konzentration von rd. 1 g/t zugemahlen und anschließend mittels Neutronenaktivierung quantitativ nachgewiesen. Sofern die Konzentration des Markers im Zement konstant eingestellt werden kann und nicht in den Gesteinskörnungen vorkommt, so ist das Signal in der Neutronenaktivierung proportional zum Zementgehalt

des Betons. Dies würde jedoch voraussetzen, dass alle Zemente mit entsprechenden Markern versehen werden und die Konzentration des Markers möglichst unabhängig überwacht wird. Zudem sind der Preis, die Verfügbarkeit und die Umweltverträglichkeit des Markers zu beachten. Ein neuerer Ansatz der Zementmarkierung wurde in [Möl; Grö 2015] vorgestellt und verwendete polymere Farbstoffmarker. Für die Zement- oder Bindemittelgehaltsbestimmung wären jedoch auch hier eine konstante Markerkonzentration, eine homogene Verteilung und eine Überwachung des Markergehaltes sicherzustellen. Li et al. leiteten eine Gleichung zur Bestimmung des Zementgehaltes über die Carbonatisierungstiefe ab. Hierzu müssen der w/z- oder w/b-Wert, der Hydratationsgrad, der Portlandzementklinkeranteil im Zement, das Alter des Betons, die relative Luftfeuchte der Umgebung und deren atmosphärischer CO<sub>2</sub>-Gehalt bekannt sein [Li; Guo; Li 2017]. Ibrahim et al. nutzten die Thermoanalyse, um den Gehalt an Calciumhydroxid zu ermitteln, der mit dem Portlandzementgehalt korreliert [Ibr; Els; Aba 2004]. Ob dieses Verfahren bei verschiedenen Betonaltern, bei verschiedenen w/z-Werten und bei Anwesenheit von Puzzolanen anwendbar ist, die in ihren Reaktionen Calciumhydroxid umsetzen, ist fraglich.

Ein weiteres Werkzeug zur Quantifizierung des Zementgehaltes ist die Bildanalyse. Auf einem oder mehreren Querschnittsbildern wird der Flächenanteil von Gesteinskörnung oder Zementmatrix bestimmt und daraus der Zementgehalt ermittelt. Dazu wird in der Regel versucht, den Kontrast zwischen Gesteinskörnung und Zementmatrix zu erhöhen. Eine Möglichkeit ist das selektive Einfärben des Zementsteins mit Gerbsäure [Lin; Lóp; Chi 2009] oder Alizarinrot S [Ham 2007], [Bos; Ang; Wag; Els 2017]. Über einen Vergleich der eingefärbten und nicht eingefärbten Flächen kann das Verhältnis von Gesteinskörnung zu Zement bestimmt werden. Sollen absolute Zementgehalte abgeleitet werden, so können Kalibrierkurven erstellt oder weitere Parameter, wie z. B. der Wassergehalt, Luftporengehalt, Trockenrohichte usw. ermittelt werden. Andere mikroskopische bzw. stereologische Methoden zur Bestimmung des Zementgehaltes oder des w/z-Wertes wurden in [Lar; Hei 1997], [Els; Len; Aar; Que; Smo 1995], [Zha; Han 2005], [Str; Str; Dal 2001] veröffentlicht. In [Won; Bue 2009], [Won; Bue; Mat 2013] wurde das Rasterelektronenmikroskop als bildgebendes Verfahren eingesetzt.

## **2.2 Verfahren zur Abschätzung der Zementart**

### **2.2.1 Selektive Löseverfahren**

Die Bestimmung der Zementart an Zementen wird in Europa im Technischen Bericht [CEN/TR 196-4:2007] beschrieben. Liegen keine Informationen darüber vor, welche Zementhauptbestandteile in der Probe enthalten sind, oder wenn mehr als ein weiterer Zementhauptbestandteil neben Klinker im Zement enthalten ist, wird gemäß [CEN/TR 196-4:2007] ein selektives Löseverfahren mit Ethylendiamintetraessigsäure (*Abk.* EDTA) und verdünnter Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) eingesetzt. Dieses Verfahren war die Grundlage für das in dieser Arbeit verwendete selektive Löseverfahren und wird nachfolgend zunächst für die Anwendung an Zementen beschrieben. Im weiteren Verlauf

wird dann auf die Anwendung des Verfahrens auf Beton für die Bestimmung des Hüttensandanteils und des Zementgehaltes eingegangen.

Zur Bestimmung des Hüttensandanteils wird ein Teil der Zementprobe mit  $\text{HNO}_3$  und ein weiterer Teil der Probe mit einer Lösung aus EDTA mit Triethanolamin (TEA) und Diethylamin (DEA) aufgeschlossen. Das selektive Löseverfahren beruht darauf, dass Klinker und Sulfatträger in einer EDTA-Lösung löslich sind, Hüttensand, Flugaschen und Puzzolane jedoch weitgehend ungelöst bleiben und somit abgetrennt werden können (vgl. **Tabelle 2-3**).

**Tabelle 2-3** Reagenzien und deren Wirkung gemäß [CEN/TR 196-4:2007]

Reagenz	Aufgelöst	Nicht aufgelöst
EDTA	Klinker	kieselsäurehaltige Bestandteile
	Sulfatträger	Puzzolan
	carbonatische Bestandteile	Flugasche
		<i>Hüttensand</i>
verdünnte Salpetersäure	Klinker	kieselsäurehaltige Bestandteile
	Sulfatträger	Puzzolan
	carbonatische Bestandteile	Flugasche
	<i>Hüttensand</i>	

In verdünnter Salpetersäure ist neben Klinker und Sulfatträger auch Hüttensand löslich, Flugaschen und Puzzolane verbleiben weitgehend im unlöslichen Rückstand. Aus der Massedifferenz der unlöslichen Rückstände ist demnach der Hüttensandanteil im Zement ableitbar. Für die Berechnung des Hüttensandanteils kann, besonders bei hohen Hüttensandgehalten, auch der Sulfidanteil im Zement und im unlöslichen Rückstand des EDTA-Aufschlusses verwendet werden. Carbonatische Bestandteile sind sowohl in EDTA-Lösung als auch in verdünnter Salpetersäure löslich. Deren Anteil kann prinzipiell über den  $\text{CO}_2$ -Gehalt des Zementes berechnet werden.

Das in [CEN/TR 196-4:2007] vorgesehene EDTA Reagens und die Vorgehensweise wurden in ähnlicher Weise in verschiedenen Arbeiten eingesetzt und modifiziert [Dem; Ver; Haw; Gou 1980], [Ern 1987], [Luk; Gla 1987], [Luk; Gla 1988], [Gog 1995], [Koc 2009]. Einen Einfluss auf die Bestimmungsgenauigkeit und die Wiederholgenauigkeit beim selektiven Lösen haben demnach:

- der pH-Wert
- die Versuchstemperatur
- die Einwirkzeit
- das Komplexmierungsmittel
- die Gegenionen des Komplexmierungsmittels

- die Probenvorbereitung (z. B. repräsentative Aufbereitung des Betons)

Andere Verfahren wie das Essigsäure-Verfahren nach Hart, ein Salicylsäure-Methanol-Verfahren sowie die Nutzung alternativer Komplexierungsmittel wie Nitriloessigsäure (NTA), N-Hydroxyethyl-diaminoethan-triessigsäure (HEDTA) oder trans-1,2-diaminocyclohexan-N,N,N',N'-tetraessigsäuremonohydrat (DCYTA) waren nach [Luk; Gla 1987] weniger selektiv für die Quantifizierung von Hüttensand als EDTA.

Für die Übertragung des oben beschriebenen selektiven Löseverfahrens auf Beton müssen einige Annahmen getroffen werden. Bei einem Beton mit silikatischer Gesteinskörnung ist damit zu rechnen, dass die Gesteinskörnung nicht durch die Lösemittel angegriffen wird. Sie müsste gemeinsam mit den puzzolanischen und kieselsäurehaltigen Bestandteilen im unlöslichen Rückstand verbleiben. Vorteil eines solchen Verfahrens wäre, dass nicht hydratisierter Hüttensand abgetrennt und quantifiziert werden könnte [Luk; Gla 1988]. Unter Annahme eines für Hüttensand typischen Hydratationsverlaufes, wie in [Luk; Gla 1988], [Koc 2009], könnte der ursprüngliche Hüttensandgehalt angenähert werden. Eine Abtrennung der Puzzolane von der silikatischen Gesteinskörnung ist mit chemischen Methoden aufgrund der chemischen Ähnlichkeit schwierig.

Eine carbonatische Gesteinskörnung in Betonen würde voraussichtlich durch die EDTA-Lösung, analog zu den kalkhaltigen Bestandteilen in Zementen, aufgelöst werden. Der Anteil an Gesteinskörnung müsste daher entsprechend DIN 52170 oder CEN/TR 196-4 aus dem CO<sub>2</sub>-Gehalt des Betons ermittelt werden. Carbonatisierte Bereiche müssen von der Analyse ausgeschlossen werden. Durch die Bestimmung des MgO-Anteils im Filtrat könnten dolomitische Bestandteile ermittelt werden. Goguel merkte in [Gog 1995] an, dass das EDTA-Verfahren für die Bestimmung des Hüttensandanteils auf Betone schwer anwendbar sei, da durch Mahlung und Siebung des Betons aufgrund unterschiedlicher Mahlbarkeiten von Klinker und Hüttensand eine Verfälschung des Ergebnisses resultieren würde. Diese Annahme setzt jedoch voraus, dass der Siebrückstand nach einer Mahlung verworfen und nicht weiter aufgemahlen wird. Bei der Mahlung einer repräsentativen Probe sollte dieser Effekt nicht auftreten. Diese Anmerkung zeigt jedoch, dass die Probenpräparation inklusive Probenzerkleinerung ein wichtiger Teil der Betonanalyse ist.

### **2.2.2 Weitere Verfahren zur Abschätzung der Zementart**

Liegen Ausgangsstoffe vor, mit denen eine Kalibrierung durchgeführt werden kann, so kann z. B. über mikroskopische Verfahren, die Messung eines Gamma-Spektrums, die elektrische Leitfähigkeit oder über Röntgenbeugung mit Rietveld-Verfeinerung eine Quantifizierung von Hüttensand oder Flugasche in Betonen durchgeführt werden [Hoo; Rog 1995], [Fre 1991], [Fre 1992], [Chi; Lóp; Sán; Gin; Váz; Yag 1989], [Xie; Gu; Fu; Bea 1995], [Mac; Dav 1985], [Row; Gil; Han 1997]. Eine Quantifizierung der Zementhauptbestandteile oder des Zementgehaltes ist zudem mittels Röntgenfluoreszenzanalyse möglich. Aus den oxidischen Zusammensetzungen des Zementes, der Zusatzstoffe

und der Gesteinskörnung kann über ein Gleichungssystem, die Zement- oder Betonzusammensetzung berechnet werden [Wie; Win 1984], [Gra 1995], [Sch; Dub 1995]. Leider liegen in vielen Fällen zum Zeitpunkt der Betonanalyse keine Ausgangsstoffe in Form von Rückstellproben mehr vor, mit denen eine Kalibrierung vorgenommen werden kann, sodass die Verfahren häufig nicht eingesetzt werden können.

Der Anteil von Flugasche und anderen Puzzolanen kann durch ein selektives Löseverfahren mit Pikrinsäure bestimmt werden [Li; Roy; Kum 1985]. Andere Untersuchungen zeigen wiederum, dass Flugaschen bis zu 18 M.-% von Pikrinsäure gelöst werden [Ben; De ; Lot 2010].

Ein weiterer Ansatz für die Bestimmung der Zementart nutzte eine sogenannte ATA-Methode (Anreicherung, Temperung, Analyse) [Spl; Mül 2002]. Bei dieser Methode wird der Zementstein durch Mahlungsprozesse angereichert und anschließend getempert. Die durch die Temperung kristallisierten Bestandteile von z. B. Hüttensand oder von Hydratphasen werden über Röntgenbeugung und Rietveld-Verfeinerung quantifiziert. Aufgrund einer z. T. unvollständigen Kristallisation der Hüttensandbestandteile ist eine Quantifizierung auch nur dann zuverlässig, wenn der reine Hüttensand als Vergleichsprobe vorliegt. Da im Temperungsprozess zudem Reaktionen zwischen verschiedenen Gesteinskörnungen und anderen Betonbestandteilen auftreten können, müssten auch die Gesteinskörnungen und deren Verhalten beim Tempern bekannt sein [Spl 2012]. Unterschiedliche Anreicherungsverfahren für Zementstein oder Gesteinskörnung durch Siebungsprozesse wurden z. B. in [Spl 2012], [Lin; Zan; Mül; Wol; Sch 2000] untersucht.

Eine Reihe von Ansätzen beschäftigte sich mit der Abschätzung des Hydratationsgrades von Zementhauptbestandteilen und versuchten daher die hydratisierten Anteile der Zementhauptbestandteile quantitativ am Rasterelektronenmikroskop in Kombination mit Bildanalyse zu erfassen. In [Mou; Rin; Bas 2001], [Won; Bue 2009] wurden die Rückstreuelektronenbilder eines Rasterelektronenmikroskops und eine anschließende Bildanalyse für die Bestimmung des Hydratationsgrades von Portlandzementen genutzt. Kocaba setzte u. A. Rasterelektronenmikroskopie in Kombination mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (*Abk.* EDX) zur Quantifizierung von Hüttensand zur Bestimmung des Hydratationsgrades ein [Koc 2009]. French nutzte ein Rasterelektronenmikroskop in Kombination mit EDX, um die elementare Zusammensetzung eines verwendeten Portlandzements und einerseits eines Hüttensandes [Fre 1991] und andererseits einer verwendeten Flugasche im Beton abzuschätzen [Fre 1992]. Diese nutzte er, um das Mischungsverhältnis von Portlandzement zu Hüttensand oder Portlandzement zu Flugasche anhand der mittleren elementaren Zusammensetzung des Zementsteins zu ermitteln. Gaboreau et al. erstellten ternäre Diagramme aus EDX-Analysen an zwei Betonen, um Anteile der hydratisierten sowie nicht hydratisierten Phasen zu identifizieren [Gab; Prê; Mon; Hen; Rob; Tou 2017]. In [Ben; De ; Lot 2010], [Des; Mün; Win; Lot 2012] wurden Rückstreuelektronenbilder zur Identifikation und Quantifizie-



rung von Flugaschen in Kombination mit Bildanalyse eingesetzt. Vorteil bei dem Verzicht auf Elementverteilungsbilder ist der wesentlich verringerte Zeitaufwand für die Analyse. Yio et al. nutzten die Kombination von Rückstreuелеktronenbildern und Glühverlusten zur Quantifizierung von Hüttensand in Betonen [Yio; Phe; Won; Bue 2014]. Die Auswertung basierte hierbei auf der manuellen Auszählung des Hüttensandes (*engl.* point-counting). Vorteile der Rasterelektronenmikroskopie sind die hohe Auflösung, eine qualitative Identifikation der Betonbestandteile und die mögliche Ergänzung von Elementverteilungsbildern (Mappings) mittels EDX, die zu einer besseren Unterscheidung der Bestandteile beitragen kann.

### 3 Zielstellung und Vorgehensweise

Die aktuell verfügbaren Verfahren zur Bestimmung des Zementgehaltes können nicht auf Betone angewendet werden, die teilweise säurelösliche Gesteinskörnungen, wie z. B. Basalt, Diabas, Gabbro, Grauwacke, Schlacken oder leichte Gesteinskörnungen enthalten, sofern keine Rückstellproben der Betonausgangsstoffe verfügbar sind. Enthält ein Beton kalkstein-, oder puzzolanhaltige Zemente, so können auch diese nicht mit ausreichender Genauigkeit charakterisiert werden. Verfahren zur Abschätzung der Zementart sind in Deutschland aktuell nicht etabliert.

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, die Leistungsfähigkeit der bestehenden Verfahren zur Bestimmung des Zementgehaltes zu prüfen und ein alternatives Verfahren zu entwickeln, das unabhängig von der Zementart sowie ohne Rückstellproben eingesetzt werden kann. Zusätzlich wurden sowohl nasschemische als auch apparative Verfahren zur Abschätzung der Zementart entwickelt und deren Leistungsfähigkeit geprüft. Die daraus resultierenden Ergebnisse wurden in ein Analysenkonzept eingearbeitet, das die Vorgehensweise zur Bestimmung des Zementgehaltes und der Abschätzung der Zementart mit den jeweils geeigneten Methoden zusammenfasst.

Hierzu wurden ein nebenbestandteilsfreier Portlandzement, ein Hüttensand, eine Steinkohlenflugasche, rheinischer Trass und ein Kalksteinmehl aus Zementwerken beschafft, um Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen praxisnah herstellen zu können, bei denen die Anteile der einzelnen Bestandteile im Zement genau bekannt waren. Dies war notwendig, um die Verfahren zur Abschätzung der Zementart im Beton bewerten zu können. Zudem wurden drei Gesteinskörnungen aus der Betonpraxis mit möglichst verschiedenen Zusammensetzungen für Betonherstellungen ausgewählt (Rheinkies, Kalksteinsplitt, Basalt) und chemisch-mineralogisch charakterisiert. Aus diesen Betonbestandteilen wurden 21 Laborbetone bekannter Zusammensetzung hergestellt, die mit den verschiedenen Verfahren analysiert wurden. Alle Betone wurden im Alter von 91 d analysiert, einzelne Betone zusätzlich im Alter von 28 d, 180 d und 365 d, um ggf. altersabhängige Einflüsse zu identifizieren. Aus der chemischen Charakterisierung der Betonausgangsstoffe wurden Erwartungswerte für die Messgrößen der nasschemischen Verfahren berechnet, die systematische Fehler dieser Verfahren vorhersagen konnten und damit auch eine Abschätzung experimenteller Fehlereinflüsse der einzelnen Größen ermöglichte. Die Hauptfehlerquellen der nasschemischen Verfahren wurden ermittelt, um mögliche Potentiale für eine Optimierung des Verfahrens zu identifizieren.

Die hergestellten Betone wurden gemäß [DIN 52170-1:1980], [DIN 52170-2:1980] und [DIN 52170-4:1980] bezüglich der Trockenrohdichte und des Zementgehaltes der Betone analysiert. Der Vergleich der Ergebnisse mit den berechneten Erwartungswerten lieferte ein Maß für experimentelle, der Vergleich mit den tatsächlichen Zementgehalten (Rezeptur) ein Maß für systematische Fehleranteile. Für die Bestimmung des unlöslichen Rückstands wurden hierbei verschiedene Varianten eingesetzt. Die Leistungsfähigkeit der etablierten Verfahren konnte auf dieser Grundlage eingeordnet werden.

Als alternatives Verfahren zur Bestimmung des Zementgehaltes wurde ein bildanalytischer Ansatz gewählt, der auf einer  $\mu$ -RFA (Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse) als bildgebendes Verfahren basierte. Als Proben dienten hierbei ca. 1,5 cm dicke Betonscheiben, die aus einem Betonwürfel mit 15 cm Kantenlänge herausgesägt wurden. Mit Hilfe der  $\mu$ -RFA wurden pro Beton zwischen zwei und drei Querschnittsflächen von 10 cm x 10 cm analysiert. Diese Messungen wurden durch das Labor für Instrumentelle Analytik an der FH Münster durchgeführt. Der Abstand zwischen den Messpunkten betrug 50  $\mu$ m, sodass 4.000.000 Spektren pro Fläche aufgenommen wurden. Durch sehr kurze Messzeiten von 5 ms pro Pixel hielt sich die Messzeit jedoch in einem akzeptablen Rahmen. Die Intensitäten der charakteristischen chemischen Elemente (z. B. Calcium, Silicium, Aluminium, Eisen, Mangan, Schwefel, Kalium, Natrium, Barium und Strontium) wurden als Elementverteilungsbilder (Mappings) dargestellt. Durch die unterschiedliche elementare Zusammensetzung des Zementsteins und der Gesteinskörnung, konnten die Betonbestandteile grundsätzlich auf den Mappings unterschieden werden. Die Flächenanteile des Zementsteins, der Luftporen und der Gesteinskörnung wurden bildanalytisch ermittelt, in Massenanteile umgerechnet und mit den tatsächlichen Zement- und Bindemittelgehalten (Zement + Flugasche als Betonzusatzstoff) verglichen.

Ein weiterer in dieser Arbeit durchgeführter Ansatz zur Bestimmung des Zementgehaltes oder einzelner Zement- und Betonbestandteile im erhärteten Beton war die sogenannte Mischungsrückberechnung auf Basis der mittels Röntgenfluoreszenzmessungen an Betonmehl bestimmten chemischen Zusammensetzung. Voraussetzung für dieses Verfahren ist jedoch, dass alle Betonbestandteile als repräsentative Rückstellproben für eine Analyse zur Verfügung stehen. Alle Betonausgangsstoffe sowie eine repräsentative Betonmehlprobe je Beton wurden röntgenfluoreszenzanalytisch untersucht. Die angenommenen Anteile der einzelnen Betonbestandteile wurden iterativ so verändert, dass die rechnerische Zusammensetzung bestmöglich mit der tatsächlichen Zusammensetzung des Betons übereinstimmte. Auf diese Weise wurden der Zementgehalt, Flugaschegehalt sowie die Anteile der einzelnen Zementhauptbestandteile am erhärteten Beton ermittelt. Dieses Verfahren wurde eher für die Bereiche Forschung, Entwicklung und Produktüberwachung mitbetrachtet, in denen die Betonausgangsstoffe bekannt sind und charakterisiert werden können. Für die Bauschadensanalytik ist dieses Verfahren von untergeordneter Bedeutung, da meist nicht alle Betonausgangsstoffe als Rückstellproben vorliegen.

Für die Abschätzung des Hüttensandgehaltes im erhärteten Beton wurde ein nasschemisches Verfahren weiterentwickelt, das ohne apparativen Aufwand angewendet werden kann. Grundlage des Verfahrens ist das selektive Löseverfahren aus [CEN/TR 196-4:2007] mit einem EDTA-Reagenz und verdünnter Salpetersäure. Das Verfahren wurde auf die Anwendung an Betonen angepasst und Voraussetzungen zur Anwendung des Verfahrens ausgearbeitet. Ein hüttensandhaltiger Beton wurde zudem im Alter von 28 d, 91 d, 180 d und 365 d analysiert, um einen möglichen Einfluss des Betonalters

auf die Präzision des Verfahrens zu ermitteln. Der Vergleich mit den tatsächlichen Hütensandgehalten ermöglichte eine erste Abschätzung der Genauigkeit des Verfahrens.

Um weitere Zementhauptbestandteile möglichst quantitativ zu erfassen, wurde zudem ein bildanalytisches Verfahren entwickelt, das auf einem Rasterelektronenmikroskop (REM) mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie als bildgebendes Verfahren basierte. Hierbei konnte im Wesentlichen auf die unter Abschnitt 2.2.2 genannten Verfahren zur Abschätzung des Hydratationsgrades von Zementhauptbestandteilen mittels Rasterelektronenmikroskopie aufgebaut werden. Für jeden Beton wurden Betonanschliffe präpariert und mehrere Flächen am Rasterelektronenmikroskop analysiert. Die Flächenanteile der einzelnen Bestandteile wurden ermittelt und mit der Fläche des Zementsteins im jeweiligen Betrachtungsfeld in Relation gesetzt. Es wurde vorausgesetzt, dass Flugasche ausschließlich als Betonzusatzstoff eingesetzt wurde. Die Flächenanteile wurden in Massenanteile umgerechnet und konnten so mit den tatsächlichen Zementzusammensetzungen verglichen werden. Dies ermöglichte eine erste Abschätzung der Genauigkeit dieses Verfahrens.

## 4 Materialien

### 4.1 Zementhauptbestandteile und Betonzusatzstoffe

Da auch die Bestimmung der Zementart ein Ziel der Arbeit war, wurden die Zemente durch intensives Mischen selbst hergestellt. Somit waren die Anteile der einzelnen Zementbestandteile genau bekannt. Für die Herstellung der Zemente wurden ein nebenbestandteilsfreier Werkszement (CEM I 52,5 R) (Z), ein Hüttensandmehl (S), ein Kalksteinmehl (LL), ein Trassmehl (Rheinischer Trass) (P) sowie ein Ton (Q) und eine Steinkohlenflugasche (V) verwendet und charakterisiert. Der Ton wurde wie in [VDZ 2014] beschrieben bei 950°C getempert und gemahlen. Durch diese Auswahl wurde ein Großteil der in DIN EN 197-1 genormten Zementhauptbestandteile in der Arbeit berücksichtigt. Die Ergebnisse der chemisch und granulometrischen Charakterisierung sind im Anhang in **Tabelle A-1** zusammengefasst, die Ergebnisse der mineralogischen Charakterisierung in **Tabelle A-2**. Für die nasschemische Bestimmung des Zementgehaltes oder der Zementart sind die unlöslichen Rückstände der Bestandteile in Salz- oder Salpetersäure sowie einer EDTA-Lösung (gemäß CEN/TR 196-4) entscheidend. Diese sind für die einzelnen Bestandteile in **Tabelle 4-1** angegeben. Zusätzlich wurde der unlösliche Rückstand in Salzsäure und Kaliumhydroxidlösung gemäß DIN EN 196-2 an den Puzzolanen ermittelt, der zur Bestimmung der reaktiven Kieselsäure erforderlich ist.

**Tabelle 4-1** Unlösliche Rückstände der Zementhauptbestandteile und Flugasche in verschiedenen Medien

Unlöslicher Rückstand in	Einheit	Zement	Hüttensand	Flugasche	Kalksteinmehl	Trass	getemperter Ton
HCl/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (DIN EN 196-2)	M.-%	0,36	0,13	76,6	9,31	48,1	87,5
HCl/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (DIN 52170-2)		0,52	0,34	83,7	11,9	66,9	92,7
EDTA (CEN/TR 196-4)		0,80	96,8	92,0	27,7	94,2	94,3
HNO <sub>3</sub> (CEN/TR 196-4)		0,53	0,07	89,8	12,7	81,9	92,8
HCl/KOH (DIN EN 196-2)		n.b.	n.b.	30,7	n.b.	40,4	46,3

n.b. = nicht bestimmt

Die Puzzolane Flugasche, Trass und getemperter Ton hatten in allen geprüften Medien signifikante unlösliche Rückstände. In EDTA lagen die Rückstände über 90 M.-% in Salpetersäure über 80 M.-%. Werden Zemente bei der Zementgehaltsbestimmung als vollständig säurelöslich angenommen, so ergeben sich bei puzzolanhaltigen Zementen zwangsläufig fehlerhafte Ergebnisse. Auch das verwendete Kalksteinmehl wies einen unlöslichen Rückstand von >9 M.-% auf und könnte zu fehlerhaften Bestimmungen führen. Der noch größere unlösliche Rückstand von 27,7 M.-% in der EDTA-Lösung ist durch Dolomit in dem Kalksteinmehl zu begründen, welcher in der EDTA-Lösung unlöslich, in Salz- oder Salpetersäure jedoch löslich war (vgl. Anhang **Bild B-10**). Der

niedrige unlösliche Rückstand der Puzzolane beim Aufschluss in HCl/KOH verglichen mit den anderen Aufschlussmedien ist auf die Lösung von silikatischen Phasen in der heißen Kalilauge zurückzuführen.

## 4.2 Gesteinskörnungen

Als Gesteinskörnungen wurden in dieser Arbeit ein Rheinkies, ein Kalksteinsplitt und eine basaltische Körnung verwendet. Bei diesen Körnungen handelt es sich einerseits um häufig verwendete Gesteinskörnungsarten und andererseits um deutlich verschiedene Gesteinskörnungszusammensetzungen, bei denen ein unterschiedliches Verhalten bei der nasschemischen Zementgehaltsbestimmung zu erwarten war. Während der Rheinkies nahezu salzsäureunlöslich war, löste sich der Kalksteinsplitt fast vollständig in Salzsäure auf, wobei  $\text{CO}_2$  aus Carbonaten freigesetzt wurde. Die basaltische Gesteinskörnung war teilweise salzsäure-/ salpetersäurelöslich, jedoch ohne dabei  $\text{CO}_2$  freizusetzen. Der Vergleich der Röntgendiffraktogramme der basaltischen Körnung und dessen salpetersäureunlöslichen Rückstand zeigt, dass Nephelin, Melilith, Siderit und Anorthit in der verwendeten Gesteinskörnung unter diesen Bedingungen vollständig oder teilweise löslich waren (Anhang **Bild B-15**).

Die Gesteinskörnungsfractionen wurden hinsichtlich der Kornanteile charakterisiert und jeweils ermittelt, mit welcher Kombination der Fraktionen eine Sieblinie A/B 16 gemäß DIN 1045-2 erreicht wird. Da keine Feinfraktion in der basaltischen Körnung vorlag, wurde der für eine Sieblinie A/B 16 notwendige Sandanteil durch Rheinkiessand der Fraktion 0-2 mm bereitgestellt. Neben der Siebanalyse wurden die Gesteinskörnungen auch chemisch sowie mineralogisch charakterisiert und der in Salzsäure, Salpetersäure und in einer EDTA-Lösung (gemäß CEN/TR 196-4) lösliche Anteil ermittelt. Die Ergebnisse der chemisch-mineralogischen Charakterisierung der Gesteinskörnungen sind im Anhang in **Tabelle A-3** und **Tabelle A-4** zusammengefasst. Die unlöslichen Rückstände der Gesteinskörnungen in den verschiedenen Säuren oder der EDTA-Lösung sind in **Tabelle 4-2** angegeben.

**Tabelle 4-2** Unlösliche Rückstände der Gesteinskörnungen in verschiedenen Medien

Unlöslicher Rückstand in	Einheit	Rheinkies A/B 16	Kalksteinsplitt A/B 16	Basalt (Basanit) mit Sand A/B 16
HCl/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (DIN EN 196-2)	M.-%	92,5	1,61	64,2
HCl/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (DIN 52170-2)		97,3	1,88	73,6
EDTA (CEN/TR 196-4)		96,8	2,72	96,5
$\text{HNO}_3$ (CEN/TR 196-4)		98,3	1,83	75,6

Da die Menge einer Fraktion des Rheinkiessandes nicht für alle Betone ausreichte, musste eine zweite Charge dieser Fraktion beschafft werden. Die Betone C1, C9 und C10 sowie die Betone C11 bis C15 (s. **Tabelle 4-3**) wurden mit dieser zweiten Charge des Rheinkieses hergestellt. Die Ergebnisse in Abschnitt 6.5 und Abschnitt 6.6 legten

nahe, dass sich die zweite Charge des Rheinkieses unerwarteter Weise in ihren Eigenschaften von der ersten Charge unterscheiden musste. Da zu diesem Zeitpunkt keine Rückstellprobe dieser Gesteinskörnung mehr vorlag, wurde der Rheinkies aus Beton C10 mittels Salpetersäure herausgelöst und anschließend chemisch charakterisiert.

### **4.3 Wasser**

Für die Herstellung der Betone wurde Trinkwasser verwendet. In der Analytik wurde entionisiertes Wasser eingesetzt.

### **4.4 Betonrezepturen**

Für die Betonanalyse wurden insgesamt 21 Betone mit unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt. Flugasche wurde in einigen Betonen als Betonzusatzstoff zugegeben. Diese wurde mit einem Anrechnungsfaktor von  $k = 0,4$  auf den w/z-Wert angerechnet. Die Summe aus Zement und Flugasche (ohne Berücksichtigung des Anrechnungsfaktors) wird im Folgenden als Bindemittelgehalt bezeichnet. Die Rezepturen sind in **Tabelle 4-3** angegeben. Die Betone wurden durch Mischen von Zement, Flugasche, Gesteinskörnung und Wasser über 120 s im Zwangsmischer mit einem Frischbetonvolumen von mindestens 30 L hergestellt. Der Beton wurde in Würfelschalungen mit 150 mm Kantenlänge eingefüllt, mittels Vibration verdichtet und nach 24 h ausgeschalt. Anschließend wurden die Würfel in Folie eingeschweißt, um eine Carbonatisierung zu vermeiden und bis zum jeweiligen Prüfalter bei 20°C gelagert. Die Betone C1 bis C8, C10 bis C11 und C13 bis C21 wurden im Alter von 91 d für die Analysen vorbereitet. An einzelnen Betonen (C7, C18) wurden zudem Prüfkörper nach 28 d und 180 d aufbereitet. Bei den Betonen C9 und C12 wurden die Proben im Prüfalter von 180 d analysiert.

**Tabelle 4-3** Betonrezepturen

Probe	Z	S	LL	P	Q	Zement	V	Wasser	Rheinkies	Kalk- steinsplitt	Basalt
	[M.-% im Zement]					[kg/m³ Beton]					
C1	100	-	-	-	-	280	-	168	1937*	-	-
C2	100					320	-	176	1856	-	-
C3	100	-	-	-	-	320	60	189	1760	-	-
C4	100	-	-	-	-	320	60	189	-	1803	-
C5	65	25	10	-	-	320	60	189	1752	-	-
C6	65	25	10	-	-	320	60	189	-	1795	-
C7	30	70	-	-	-	320	60	189	1746	-	-
C8	30	70	-	-	-	320	60	189	-	1789	-
C9	30	70	-	-	-	320	105	199	1674*	-	-
C10	30	70	-	-	-	320	40	185	1778*	-	-
C11	30	70	-	-	-	360	60	211	-	1694	-
C12	65	25	10	-	-	270	60	162	1867*	-	-
C13	90	-	-	-	10	280	-	168	1906*	-	-
C14	80	-	-	-	20	280	-	168	1901*	-	-
C15	70	-	-	-	30	280	-	168	1896*	-	-
C16	60	-	-	-	40	280	-	168	1891*	-	-
C17	80	-	-	-	20	320	60	189	-	1791	-
C18	80	-	-	-	20	270	60	162	-	1910	-
C19	60	-	-	40	-	320	-	176	-	1879	-
C20	60	-	-	40	-	320	-	176	-	-	2060
C21	100	-	-	-	-	320	-	176	-	-	2085

\* Charge 2; Z = Zement, S = Hüttensand, LL = Kalksteinmehl, P = Trassmehl, Q = getemperter Ton, V = Flugasche



## **5 Methoden**

### **5.1 Bestimmung des CO<sub>2</sub> /H<sub>2</sub>O-Gehalts**

Für die IR-spektrometrische Bestimmung des Kohlenstoffdioxid- und Wassergehaltes (CO<sub>2</sub> /H<sub>2</sub>O) wird die Probe thermisch bei rd. 950°C im Inertgasstrom (Stickstoff) behandelt. Bei dieser Temperatur werden die verschiedenen Formen von gebundenem Wasser, d. h. Feuchte, adsorptiv gebundenes sowie chemisch gebundenes Wasser (z. B. Kristallwasser) in die Gasform überführt. Darüber hinaus werden Carbonate zersetzt und CO<sub>2</sub> freigesetzt. Das entstandene Gas wird über das inerte Trägergas zum Infrarot-Detektor transportiert und analysiert. Für eine quantitative Analyse wird das Gerät über Substanzen bekannter CO<sub>2</sub> /H<sub>2</sub>O Gehalte kalibriert (z. B. Gips, Kalkstein).

Durch die Erhitzung im Inertgasstrom soll die Oxidation von z. B. organischem Kohlenstoff verhindert werden, sodass der CO<sub>2</sub>-Gehalt im Wesentlichen carbonatisch gebundenen Kohlenstoff umfasst. Tatsächlich lässt sich eine Oxidation von z. B. Restkoks in Flugaschen trotz Inertgasstrom nicht vollständig verhindern, da eine Reduktion der in der Probe enthaltenen Oxide bei gleichzeitiger Oxidation des Kohlenstoffes eintreten kann. Daher wurde der carbonatisch gebundene Kohlenstoffgehalt (engl. total inorganic carbon = TIC) an flugaschehaltigen Proben mit einem nasschemischen, gravimetrischen Verfahren nach DIN EN 196-2 ermittelt.

### **5.2 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)**

Zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der Proben wurde ein wellenlängendispersives Röntgenfluoreszenzspektrometer (Bruker S8 Tiger) eingesetzt. Da sehr unterschiedliche Proben analysiert wurden (verschiedene Zementbestandteile, Gesteinskörnungen und Betone) und die Probenmatrix einen großen Einfluss auf die Röntgenfluoreszenzintensität hat, wurden Schmelztabletten der Proben hergestellt. Als Schmelzhilfsmittel wurde eine Mischung von Lithiumtetraborat und Lithiummetaborat verwendet. Es wurden entweder 0,4 g der bei 950°C vorgeglühten Probe mit 4 g Schmelzmittel (Verdünnung 1:10) für calciumreiche Proben oder 0,3 g der geglühten Probe mit 4,5 g Schmelzmittel (Verdünnung 1:15) für siliciumreiche Proben vermennt und bei einer Temperatur von rd. 950°C geschmolzen. Durch die relativ hohe Verdünnung der Probe mit der immer gleichen Probenmatrix (Schmelzmittel), konnten Matrixeffekte der Proben verringert werden. Da sich die elementare Zusammensetzung auf den geglühten Zustand bezog, wurden die Ergebnisse anschließend mit dem Glühverlust bzw. der Summe des CO<sub>2</sub> /H<sub>2</sub>O-Gehaltes auf den glühverlusthaltigen Zustand umgerechnet. Die hüttensandhaltigen Proben enthielten Sulfide, die beim Glühen einerseits teilweise verdampften und andererseits teilweise zu Sulfaten oxidiert wurden. Somit konnten die Sulfatgehalte nicht direkt aus den Schmelztablettenenergebnissen abgeleitet werden und wurden daher in hüttensandhaltigen Systemen an Presstabletten mittels RFA ermittelt.

### **5.3 Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse ( $\mu$ -RFA)**

Zur Bestimmung des Zementgehaltes wurde ein Mikroröntgenfluoreszenzspektrometer ( $\mu$ -RFA) von Bruker (M4 Tornado) eingesetzt. Die Messungen wurden bei der FH Münster beauftragt. Bei der  $\mu$ -RFA wird ein Röntgenstrahl auf einen kleinen Spot von z. B. 25  $\mu\text{m}$  fokussiert. Im Fokus ist die Röntgenintensität maximal und regt die Elemente der Probe an der Probenoberfläche zu Röntgenfluoreszenz an. Wie gut ein Element zu Röntgenfluoreszenz angeregt werden kann, ist von der Anzahl der Elektronen und damit der Ordnungszahl des Elements abhängig. Je schwerer ein Element ist, desto größer ist prinzipiell die Röntgenfluoreszenzausbeute. Die Energie und damit die Wellenlänge der emittierten Strahlung ist charakteristisch für die jeweiligen Elemente. Neben der primären Anregung der Probe durch den Röntgenstrahl, kann es auch zu einer Absorption von Fluoreszenzstrahlung durch benachbarte Elemente oder zu einer sekundären Anregung durch die Fluoreszenzstrahlung eines anderen Elements kommen. Aus diesem Grund ist die messbare Röntgenfluoreszenzstrahlung abhängig von der Elementzusammensetzung der direkten Umgebung. Die Detektion der Fluoreszenzstrahlung erfolgt mit einem energiedispersiven Detektor, der die Energie jedes eintreffenden Impulses registriert und damit die Zuordnung zu einem Element ermöglicht. Über die Anzahl der eintreffenden Impulse sind Rückschlüsse auf die Anteile bzw. die Konzentrationen der Elemente im Messpunkt möglich. Auf diese Weise kann die Oberfläche der Probe abgerastert und damit die elementare Zusammensetzung orts aufgelöst ermittelt werden.

### **5.4 Röntgenbeugungsanalyse**

Die Ausgangsstoffe wurden mineralogisch mittels Röntgendiffraktometrie und Rietveld-Auswertung charakterisiert. Hierzu wurden die Proben als Presstabletten an einem Röntgendiffraktometer (PANalytical X'Pert PRO MPD mit Cu-Röhre) in einem Winkelbereich von 5-80° (2 $\theta$ ) gemessen. Die quantitative Rietveld-Auswertung der Diffraktogramme erfolgte mit dem Programm Topas-R (Bruker AXS). Der röntgenamorphe Anteil im Hüttensand und den Puzzolanen wurde über einen hypothetischen Reflex („hkl-Phase“) abgeschätzt.

### **5.5 Bestimmung des TOC-Gehalts**

Der Gehalt organischen Kohlenstoffs in Kalkstein sowie in Flugaschen wurde als TOC (Total Organic Carbon) gemäß [DIN EN 13639:2006] ermittelt. Bei diesem Verfahren wird zunächst anorganischer (carbonatischer) Kohlenstoff durch einen Säureaufschluss ausgetrieben. Anschließend wurde der Kohlenstoffgehalt im Sauerstoffstrom an einem Platinkatalysator zu CO<sub>2</sub> oxidiert und dieses IR-spektrometrisch erfasst.

## **5.6 Bestimmung des Calcium- und Magnesiumgehalts**

Zur nasschemischen Zementgehaltsbestimmung nach [DIN 52170-2:1980] wurde der salzsäurelösliche Calcium- und Magnesiumgehalt benötigt. Die Bestimmung erfolgte nach [DIN EN 196-2:2013] am Filtrat des Aufschlusses aus DIN 52170-2. Der Rückstand des Aufschlusses nach DIN 52170-2 wurde mit heißer Natriumcarbonatlösung gewaschen. Hierdurch fiel im Filtrat teilweise Calciumcarbonat aus. Um eine zuverlässige Calciumbestimmung zu ermöglichen, wurde das Filtrat in diesen Fällen vor der Analyse erneut angesäuert, um das Calcium wieder zu lösen und dabei CO<sub>2</sub> auszutreiben. Das Bestimmungsverfahren für Calcium und Magnesium nach DIN EN 196-2 basiert auf einer Titration mit Ethylendiamintetraacetat (EDTA) bei unterschiedlichen pH-Werten.

## **5.7 Probenaufbereitung**

### **5.7.1 Probenaufbereitung für die Bestimmung der Trockenrohdichte und den (Zugabe-) Wassergehalt**

Im jeweiligen Prüfalter wurde ein Betonwürfel mit 150 mm Kantenlänge in 3 cm dicke Scheiben gesägt. Hierdurch konnte die Trocknung und Sättigung der Prüfkörper beschleunigt werden. Die Sägeschnitte erfolgten senkrecht zur Herstelloberseite.

### **5.7.2 Probenaufbereitung für nasschemische Untersuchungen und die Mischungsrückberechnung**

Die nasschemische Analyse der Betone erforderte eine analysenfeine Betonprobe. Hierzu wurde ein Betonwürfel (150 mm Kantenlänge) vollständig <4 mm gebrochen, bei 105°C bis zur Massekonstanz getrocknet, eine repräsentative Teilprobe durch Teilung gewonnen und bis zu einem vollständigen Durchgang durch ein 90 µm Sieb in einer Scheibenschwingmühle gemahlen. Die Probe wurde für die nasschemischen Analysen nach DIN 52170 sowie CEN/TR 196-4 oder die Mischungsrückberechnung verwendet.

### **5.7.3 Probenaufbereitung für die Bildanalyse**

Für die Untersuchungen mittels µ-RFA wurden Betonquerschnitte verwendet. Hierzu wurden im jeweiligen Prüfalter rd. 1 bis 2 cm dicke Scheiben aus den entsprechenden Betonwürfeln herausgesägt. Sollten mehrere Scheiben aus einem Betonwürfel für die Analyse mittels µ-RFA gewonnen werden, so betrug der Abstand der Betonscheibenoberflächen mindestens das Zweifache des Größtkorns der Gesteinskörnung. Auf diese Weise wurde sichergestellt, dass die Analysenflächen unabhängig waren. Da der Röntgenstrahl bei der µ-RFA fokussiert wird und die maximale Anregung nur im Fokus möglich ist, wurde die Probe planparallel geschliffen, um eine maximale Röntgenfluoreszenzausbeute auf der gesamten Fläche zu erreichen. Eine Optimierung der Vorgehensweise ist in Abschnitt 6.3 beschrieben.

Für die Untersuchungen am REM wurden Anschliffe von den Betonen hergestellt. Die Vorgehensweise erfolgte in Anlehnung an [Koc 2009]. Hierzu wurden rd. 4 mm dicke Scheiben aus dem Beton herausgesägt und für 7 d in Isopropanol eingelegt, um die Hydratation des Zements abzustoppen. Anschließend wurden die Proben unter Vakuum für einen Tag im Exsikkator über Silicagel getrocknet, um Isopropanol zu entfernen. Danach wurden die Proben in ein Epoxid-Harz eingebettet, angeschliffen und auf 0,25 µm poliert.

## **5.8 Selektives Löseverfahren in Anlehnung an CEN/TR 196-4**

Das selektive Löseverfahren zur Abschätzung der Hüttensandgehalte wurde in Anlehnung an CEN/TR 196-4 durchgeführt. Die Grundzüge des Verfahrens sind in Abschnitt 2.2.1 beschrieben. Es wurden die unlöslichen Rückstände in EDTA und HNO<sub>3</sub> gemäß [CEN/TR 196-4:2007] ermittelt. Eine Sulfid-Korrektur, wie in CEN/TR 196-4 beschrieben, wurde aufgrund der geringen Hüttensandgehalte bezogen auf den Beton nicht durchgeführt. Um den Hüttensandgehalt auf den Zementgehalt beziehen zu können, wurde zudem der Zementgehalt benötigt. Hierzu wurde der Zementgehalt in Anlehnung an [DIN 52170-2:1980] ermittelt. Im Unterschied zu der in Abschnitt 5.12 beschriebenen Zementgehaltsbestimmung wurde anstelle des in [DIN 52170-2:1980] vorgesehenen unlöslichen Rückstandes in Salzsäure der ohnehin gemäß [CEN/TR 196-4:2007] ermittelte unlösliche Rückstand in Salpetersäure verwendet. Da die Entwicklung des Verfahrens Teil dieser Arbeit war, sind weitere Details und die Bestimmungsgleichungen in Abschnitt 6.6 angegeben.

## **5.9 Bestimmung des gebundenen Wassers und Abschätzung des Hydratationsgrades der Zementbestandteile**

Für die Abschätzung des Hydratationsgrades der Zemente wurden zwei verschiedene Verfahren eingesetzt. Das erste Verfahren basiert auf den Arbeiten von Powers und Brownyard [Pow; Bro 1946], die die Wasserbindung von Portlandzementen und deren zeitlichen Verlauf untersucht haben. Hierbei wurden Zemente hydratisiert und zu verschiedenen Zeitpunkten mit verschiedenen Verfahren getrocknet. Anschließend wurde die Wassermenge ermittelt, die durch Trocknung nicht aus der Probe entfernt werden konnte, da sie aufgrund kapillarer Kräfte oder chemisch in der Probe gebunden wird. Diese umfangreichen experimentellen Untersuchungen und nachfolgende theoretische Betrachtungen [Bro 2004; 2005], [Nie; Her; Gei 2005] anderer Arbeitsgruppen zeigen, dass diese nicht verdampfbare Wassermenge ( $W_{NV}$ ) bei Portlandzement nach vollständiger Hydratation in einer Größenordnung von 23-25 M.-% bezogen auf den trockenen Zement liegt. Die Berechnung der nicht verdampfbaren Wassermenge erfolgte nach Gleichung (5-1).

$$W_{NV} = \frac{H_2O \text{ (im Zementstein)}}{100 - H_2O \text{ (im Zementstein)}} \times 100\% \quad (5-1)$$

Der Hydratationsgrad kann daher gemäß Gleichung (5-2) über den Anteil des Wassers abgeschätzt werden, das bei 105°C nicht verdampfbar vorliegt, unter Berücksichtigung der maximal nicht verdampfbaren Wassermenge von z. B. 25 M.-%.

$$\text{Hydratationsgrad, } HG = \frac{W_{NV}}{25\%} \times 100\% \quad (5-2)$$

Das zweite Verfahren zur Abschätzung des Hydratationsgrades wurde insbesondere für die Bestimmung des Hydratationsgrades von Hüttensanden eingesetzt [Dem; Ver; Haw; Gou 1980], [Luk; Gla 1987], [Gog 1995], [Koc 2009]. Dieses Verfahren basiert auf einem selektiven Löseverfahren, bei dem die Hydratationsprodukte gelöst werden und die nicht hydratisierten Bestandteile ungelöst verbleiben. Bei Hüttensand bzw. hüttensandhaltigen Zementen wurde eine Teilprobe des hydratisierten Zementsteins einmal mit einer Mischung aus EDTA (Ethyldiamintetraacetat), DEA (Diethylamin) und TEA (Triethanolamin) in Kontakt gebracht, die den Klinker und die Hydratationsprodukte aufzulösen vermag. Anschließend wurde eine weitere Teilprobe mit HNO<sub>3</sub> behandelt, das auch den Hüttensand auflösen kann. Aus der Differenz der beiden unlöslichen Rückstände ergibt sich der Anteil an Hüttensand, der noch nicht in Reaktion getreten ist. Der Hydratationsgrad des Hüttensandes konnte anschließend über den hydratisierten Hüttensandgehalt und den ursprünglich im Zement enthaltenen Hüttensandgehalt berechnet werden.

$$HG_{\text{Hüttensand}} = \frac{\text{Hüttensandanteil im Zement} - (UR_{\text{EDTA}} - UR_{\text{HNO}_3})}{\text{Hüttensandanteil im Zement}} \times 100\% \quad (5-3)$$

Für die puzzolanhaltigen Zemente wurde ein analoges Verfahren eingesetzt, mit dem Unterschied, dass der nicht hydratisierte Anteil der Puzzolane mit dem unlöslichen Rückstand in EDTA gleich gesetzt wurde. Dies war möglich, da in keinem Zementstein gleichzeitig Hüttensand und Puzzolane enthalten waren. Da die Puzzolane im Gegensatz zum Hüttensand teilweise auch im nicht hydratisierten Zustand einen unlöslichen Rückstand von <95% aufwiesen, wurde der erwartete unlösliche Rückstand im Zement als Bezugsgröße verwendet.

$$HG_{\text{Puzzolan}} = \frac{UR_{\text{Puzzolan, EDTA}} \times \text{Anteil im Zement} - UR_{\text{Zement hydratisiert, EDTA}}}{\text{Puzzolananteil im Zement}} \times 100\% \quad (5-4)$$

Der Hydratationsgrad des Klinkers wurde über die Wasserbindung an einem Portlandzement abgeschätzt (s. o.). Der Hydratationsgrad der Zemente setzte sich aus dem Hydratationsgrad des Klinkers und der anderen Zementbestandteile, z. B. des Hüttensands oder des jeweiligen Puzzolans zusammen und wurde durch eine Gewichtung der beiden einzelnen Hydratationsgrade berechnet.

$$HG_{\text{Zement}} = \frac{\text{Anteil Zementhauptbestandteil}}{100\%} \times HG_{\text{Zementhauptbestandteil}} + \frac{\text{Klinkeranteil}}{100\%} \times HG_{\text{Klinker}} \quad (5-5)$$

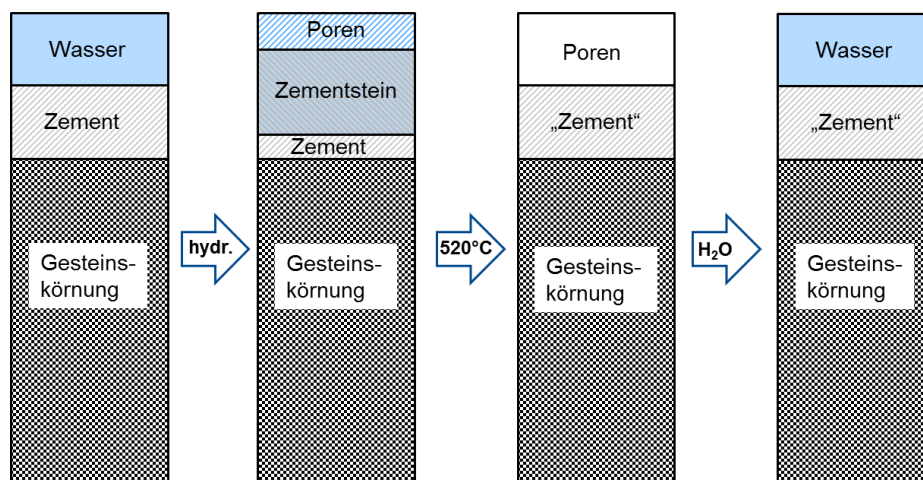
Die Anteile des gebundenen Wassers wurden für die Berechnung von Erwartungswerten für die experimentellen Ergebnisse benötigt. Die Hydratationsgrade der Bestandteile wurden für mögliche Korrekturen der nasschemischen Bestimmungsverfahren zur Abschätzung der Zementart ermittelt.

## 5.10 Bestimmung der Trockenrohdichte nach DIN 52170-1

Die Zementgehalte in DIN 52170-2 werden zunächst in M.-% des getrockneten Betons ermittelt. Für die Umrechnung der Zementgehalte in die betontechnologisch verwendete Einheit  $\text{kg/m}^3$  ist die Bestimmung der Trockenrohdichte des Betons notwendig. Hierzu wurden an mindestens 3 Scheiben mit einer Dicke von rd. 3 cm und einer Kantenlänge von rd. 15 cm das Volumen und die Trockenmasse der Prüfkörper ermittelt. Das Volumen wurde durch Messung der Kantenlängen auf 0,1 mm und anschließende Berechnung ermittelt. Die Trocknung der Prüfkörper erfolgte bei  $105^\circ\text{C}$  bis sich die Masse innerhalb von 24 Stunden weniger als 0,1 M.-% veränderte. Die Trockenrohdichte wurde als arithmetischer Mittelwert der 3 Betonscheiben angegeben.

## 5.11 Bestimmung des Zugabewassergehaltes in Anlehnung an Dorner

Das in dieser Arbeit verwendete Verfahren zur Abschätzung des Zugabewassergehaltes im Beton geht auf Dorner zurück [Dor 1997]. Dieses Verfahren basiert auf der Annahme, dass ein Teil des Wassers in Reaktionsprodukten im Zementstein gebunden wird und ein weiterer Teil in den Poren als Porenwasser vorliegt. Durch Verdampfen sowohl des Porenwassers, als auch des chemisch gebundenen Wassers bei Temperaturen  $>500^\circ\text{C}$  entstehen Hohlräume an den Stellen, an denen das Wasser war, sodass das Porenvolumen des Betons steigt. Unter Vernachlässigung von Trocknungsschwinden, bleibt dabei das Probekörpervolumen erhalten. Durch eine Sättigung des getrockneten Betons mit Wasser, unter Anlegen eines Vakuums, werden idealerweise alle Hohlräume wieder gefüllt und dadurch die ursprünglich zugegebene Wassermenge in guter Näherung ermittelt. In der Praxis entspricht die mit diesem Verfahren ermittelte Wassermenge in etwa dem Gesamtwassergehalt (Zugabewassermenge und Feuchte der Gesteinskörnung) des Betons. Da die Gesteinskörnung in dieser Arbeit getrocknet eingesetzt wurde, entspricht der Zugabewassergehalt dem Gesamtwassergehalt des Betons. Das Verfahren wird schematisch in **Bild 5-1** gezeigt.



**Bild 5-1** Schematische Darstellung der nachträglichen Bestimmung des (Zugabe-) Wassergehaltes nach Dorner [Dor 1997]; Grafik in Anlehnung an [Ste; Här 2003]

Die Bestimmung des Zugabewassergehalts erfolgte an den Prüfkörpern, an denen die Trockenrohdichte gemäß Abschnitt 5.10 ermittelt wurde. Diese wurden mit einer Heizrate von 30°C/min auf 520°C aufgeheizt und die Temperatur 6 h gehalten. Nach dem Abkühlen der Prüfkörper wurde die Trockenmasse ermittelt. Anschließend wurden diese Prüfkörper in einem großen Exsikkator auf Winkel gestellt und der Exsikkator soweit mit Wasser gefüllt, bis die Prüfkörper bis zur Hälfte in Wasser standen. Durch die Winkel und den ausreichend großen Abstand zwischen den Prüfkörpern konnte Wasser von allen Seiten des Betons eindringen. Der Exsikkator wurde verschlossen und mittels Wasserstrahlpumpe ein Unterdruck angelegt. Nach 6 Stunden wurden die Prüfkörper umgedreht, sodass die noch trockenen Seiten im Wasser standen. Es wurde erneut ein Unterdruck für 6 h angelegt. Anschließend wurde der Exsikkator soweit mit Wasser gefüllt, dass die Prüfkörper vollständig unter Wasser standen. Nach insgesamt 48 h wurden die Prüfkörper einzeln entnommen, Oberflächenwasser mit einem Tuch abgetrocknet und die Masse ermittelt. Anschließend wurden die Prüfkörper wieder in den Exsikkator eingebracht und erneut ein Unterdruck angelegt. Alle 24 h wurden die Prüfkörper entnommen und gewogen, bis die Massenänderung innerhalb von 24 h weniger als 0,1% betrug.

## 5.12 Bestimmung des Zementgehaltes nach DIN 52170-2

Die Grundzüge des Verfahrens und die zugehörigen Bestimmungsgleichungen wurden bereits in Abschnitt 2.1.1 dargestellt.

Für die Bestimmung des unlöslichen Rückstandes wurden drei Varianten eingesetzt. „Variante A“ entspricht den Angaben in [DIN 52170-2:1980] bis [DIN 52170-4:1980]. „Variante B“ entspricht der Beschreibung des unlöslichen Rückstandes in Salpetersäure in [CEN/TR 196-4:2007]. In „Variante C“ wurden Ansätze aus den Varianten A und B kombiniert, die sich aus den Ergebnissen in Abschnitt 6.2.1 und 6.2.2 ergaben. Die Eckpunkte sind in **Tabelle 5-1** zusammengestellt. Die Verdünnung der Säuren sind in Volumenanteilen der konzentrierten Säuren in Klammern angegeben. Die Wahl des CO<sub>2</sub> –Schwellwertes wird in Abschnitt 6.2.2 diskutiert.

**Tabelle 5-1** Zusammenfassung der Varianten zur Bestimmung der unlöslichen Rückstände/ Abweichungen von DIN 52170-2; Variante A entspricht DIN 52170-2

Parameter	Variante A	Variante B	Variante C
verwendete Säure	Salzsäure (1+19)	Salpetersäure (1+9)	Salpetersäure (1+9)
Temperatur	70°C	Raumtemperatur	50°C
Waschen des unlöslichen Rückstands	geringes Volumen Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Lösung	rd. 50 mL Wasser	200 mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Lösung
Schwellwert für rechnerische Berücksichtigung von CO <sub>2</sub>	>0,75 M.-% CO <sub>2</sub>	>0,75 M.-% CO <sub>2</sub>	>1,0 M.-% CO <sub>2</sub>

### 5.13 Bestimmung des Zementgehaltes nach DIN 52170-4

Die Grundzüge des Verfahrens und die zugehörigen Bestimmungsgleichungen wurden bereits in Abschnitt 2.1.1 dargestellt. Die unlöslichen Rückstände wurden wie in Abschnitt 5.12 bestimmt.

### 5.14 Berechnung von Erwartungswerten

Da alle Betone in dieser Arbeit im Labor hergestellt wurden, waren die Rezepturen und die tatsächlichen Gehalte aller Bestandteile in den Betonen genau bekannt. Auf diese Weise konnten Differenzen zwischen tatsächlichen Zementgehalten und experimentell bestimmten Zementgehalten ermittelt werden, die einen ersten Eindruck von der Zuverlässigkeit oder Fehleranfälligkeit des Verfahrens vermitteln. Der Vergleich der Rezepturwerte (Sollwerte) mit den experimentellen Ergebnissen des Zementgehaltes liefert jedoch keinen Hinweis auf die Quelle eines Fehlers. Um experimentelle und systematische Stärken und Schwachstellen zu identifizieren, wurde daher versucht, den Fehler der in die Bestimmung eingehenden Größen abzuschätzen. Hierzu wurden im ersten Schritt der unlösliche Rückstand (*UR*), das Glühbeständige (*GLB*), der  $\text{CO}_2$ -Gehalt, der Magnesium- sowie Calciumgehalt aller Betonbestandteile ermittelt. Die Erwartungswerte im Beton setzen sich in erster Näherung aus den experimentellen Größen der einzelnen Bestandteile und deren Anteil im Beton ( $Z'$ ,  $G'$ ,  $V'$ ) zusammen, wie am Beispiel des Glühbeständigen in Gleichung (5-6) dargestellt.

$$GLB_{\text{Beton}} = \frac{GLB_Z \times Z' + GLB_{GK} \times G' + GLB_V \times V'}{Z' + G' + V'} \quad (5-6)$$

Diese Betrachtung vernachlässigt jedoch noch, dass im Beton ein hydratisiertes System vorliegt und somit Wasser in den Reaktionsprodukten und Poren gebunden ist. Da Betone vor der Analyse bei  $105^\circ\text{C}$  getrocknet werden, wurde ein Teil des Wassers entfernt. Um den experimentellen Wert des Glühbeständigen des Betons vorherzusagen (Erwartungswert), musste der Wasseranteil bekannt sein, der im Analysenzustand in der Probe enthalten ist, als derjenige, der bei Trocknung bei  $105^\circ\text{C}$  nicht verdampft werden konnte ( $W_{NV}$ ). Dieser Anteil wurde gemäß Abschnitt 5.9 für jeden Zement an Zementsteinen unterschiedlichen Alters ermittelt. Hierzu wurden die jeweiligen Zemente mit den in den Betonen verwendeten w/z-Werten hydratisiert, nach 28 d, 91 d und 180 d bei  $105^\circ\text{C}$  bis zur Massekonstanz getrocknet, anschließend aufgemahlen und der bei  $105^\circ\text{C}$  nicht verdampfbare Wasseranteil mittels IR-Spektrometrie bei  $950^\circ\text{C}$  bestimmt. Dieser Wasseranteil wurde ins Verhältnis zum Zementanteil gesetzt und als nicht verdampfbare Wasser  $W_{NV}$  definiert. Unter Berücksichtigung des nicht verdampfbares Wassers konnte der Erwartungswert des Glühbeständigen gemäß Gleichung (5-7) ermittelt werden.

$$GLB_{\text{Beton}} = \frac{GLB_Z \times Z' + GLB_G \times G' + GLB_V \times V'}{Z' + G' + V' + \frac{W_{NV}}{100\%} \times Z'} \quad (5-7)$$



Analoge Gleichungen wurden auch für die anderen experimentellen Größen wie den unlöslichen Rückstand (*UR*), den CO<sub>2</sub>-Gehalt, den Magnesium- sowie Calciumgehalt und die Trockenrohdichte aufgestellt.

Der Vergleich der Erwartungswerte mit den experimentellen Ergebnissen kann dazu beitragen, Fehler einzelner Messgrößen bei der Zementgehaltsbestimmung zu identifizieren und deren Einfluss auf den Zementgehalt abzuschätzen. Es muss jedoch auch beachtet werden, dass vorliegende Differenzen zwischen Erwartungswert und experimentellem Ergebnis nicht allein analytische Ursachen haben können. Sie setzen sich zusammen aus Fehlern in der Analyse, der Probenvorbereitung, aus der Korrektur des nicht verdampfenden Wassers sowie ggf. aus einem unterschiedlichen Verhalten in hydratisierten und nicht hydratisierten Systemen. Letzteres bezieht sich darauf, dass die Erwartungswerte aus den Ausgangsstoffen (nicht hydratisiert) abgeleitet werden und die experimentellen Ergebnisse auf den hydratisierten Betonen beruhen. Bei dem Vergleich der Ergebnisse muss auch berücksichtigt werden, dass die Erwartungswerte selbst auf experimentellen Ergebnissen an den Betonausgangsstoffen beruhen und somit einem gewissen Fehler unterliegen. Trotz der vorgenannten Einschränkungen bietet der Vergleich der Erwartungswerte und der Messergebnisse die Möglichkeit Fehler besser einzugrenzen und Auswirkungen auf die Zementgehaltsbestimmung aufzuzeigen.

Aus den Erwartungswerten für die einzelnen Messgrößen lässt sich ein Erwartungswert für den Zementgehalt ( $Z_{Erw.}$ ) nach [DIN 52170-2:1980] durch Anwendung von Gleichung (2-3) aus Abschnitt 2.1.1.2 berechnen. Die Differenz des tatsächlichen Zementgehaltes zu dem Erwartungswert des Zementgehaltes zeigt bereits den systematischen, verfahrensbedingten Fehleranteil, z. B. durch die Anwesenheit von Flugasche als Zusatzstoff, den Kalkstein- oder Puzzolangehalt in Zementen oder die Salzsäurelöslichkeit einer Gesteinskörnung. Zu diesem Fehleranteil kommen zudem noch experimentelle Fehler hinzu.

Um die Auswirkung eines einzelnen experimentellen Fehlers (z. B. des GLB) auf den Zementgehalt nach [DIN 52170-2:1980] zu ermitteln, wurde der Zementgehalt jeweils gemäß Gleichung (2-3) mit einem Messwert (im Beispiel GLB) und vier Erwartungswerten (im Beispiel UR, CO<sub>2</sub>-Gehalt, MgO-Gehalt, Trockenrohdichte) berechnet. Dieses Ergebnis unterscheidet sich demnach nur in einem Messwert vom Erwartungswert des Zementgehaltes ( $Z_{Erw.}$ ), sodass die Differenz zu diesem Erwartungswert der Auswirkung des einzelnen Fehlers entspricht. Dementsprechend konnte der Fehler jedes einzelnen Messwertes auf die Bestimmung des Zementgehaltes abgeschätzt werden.

Um auch die systematischen Fehler noch weiter einzugrenzen, wurde z. B. der Fehler durch die Annahmewerte der DIN 52170-2 ermittelt, die Anwendung finden, wenn die Ausgangsstoffe des Betons nicht verfügbar sind. Diese Annahmewerte werden in DIN 52170-2 als Erfahrungswerte bezeichnet. Um eine Verwechslung der Erfahrungs- und Erwartungswerte zu vermeiden, wird im Folgenden die Bezeichnung „Annahme-

werte“ anstelle der „Erfahrungswerte“ der DIN 52170-2 verwendet. Der Fehler der Annahmewerte wurde abgeschätzt, indem der Zementgehalt einmal unter Verwendung der Annahmewerte (nach DIN 52170-2) und einmal unter Verwendung der tatsächlichen Eigenschaften der Betonausgangsstoffe (nach DIN 52170-4) berechnet wurde. Die Differenz dieser beiden Zementgehalte wird im Folgenden als Fehler durch die Annahmewerte bezeichnet.

Durch die Anwesenheit der Flugasche als Betonzusatzstoff und deren geringfügigen Säurelöslichkeit ergibt sich ein weiterer Fehler bei der Zementgehaltsbestimmung. Da sich die Säurelöslichkeit durch die Hydratation der Flugasche verändert, ist dieser Fehleranteil schwierig abschätzbar. Der Mindestfehler kann jedoch aus den Eigenschaften der nichthydratisierten Flugasche abgeschätzt werden, indem der Zementgehalt einmal unter Vernachlässigung der Flugasche in Gleichung (5-7) und einmal unter Berücksichtigung der Flugasche berechnet wird.

### **5.15 Bildanalytische Bestimmung des Zementgehaltes**

Die Bestimmung des Zementgehaltes mittels Bildanalyse basierte auf Elementverteilungsbildern (Element-Mappings) von Betonquerschnitten. Diese wurden wie in Abschnitt 5.7 beschrieben präpariert. Für die Aufnahme der Element-Mappings wurde ein Mikroröntgenfluoreszenzspektrometer ( $\mu$ -RFA) eingesetzt. Die Ergebnisse standen in Form von Element-Mappings als Bilddateien zur Auswertung zur Verfügung. Die Auswertung der Mappings erfolgte mit der Software „ImageJ“ [Ima 02.05.2013]. Da die Entwicklung des Verfahrens Teil dieser Arbeit war, sind die weiteren Details des Verfahrens in Abschnitt 6.3 beschrieben.

### **5.16 Bildanalytische Abschätzung der Zementart und des Zusatzstoffgehaltes**

Die bildanalytische Abschätzung der Zementart basierte im Wesentlichen auf den Element-Mappings der EDX am Rasterelektronenmikroskop. Die Analysen wurden an den gemäß Abschnitt 5.7.3 präparierten Proben durchgeführt. Die Entwicklung des Verfahrens war Bestandteil dieser Arbeit und wird daher in Abschnitt 6.7 dargestellt.

### **5.17 Abschätzung des Zementgehaltes und der Zementart mittels Mischungsrückberechnung**

Die elementare Zusammensetzung eines Betons ergibt sich aus der elementaren Zusammensetzung der einzelnen Betonbestandteile und deren Anteil im Beton. Besteht ein Beton z. B. aus einem Zement, einer Flugasche als Zusatzstoff und einer Gesteinskörnung, so kann z. B. der Calciumgehalt des Betons wie in Gleichung (5-8) gezeigt ausgedrückt werden. Dies gilt auch für die anderen Elemente, aus denen die Betonbestandteile bestehen (z. B. wie in Gleichung (5-9) bis (5-11) angegeben). Diese Gleichun-

gen gelten, sofern der Wasseranteil des Betons herausgerechnet wird. Der Wasseranteil wurde IR-spektrometrisch bei 950°C ermittelt.

$$CaO_{Beton} = \frac{Z'}{100\%} \times CaO_Z + \frac{V'}{100\%} \times CaO_V + \frac{GK'}{100\%} \times CaO_{GK} \quad (5-8)$$

$$SiO_{2,Beton} = \frac{Z'}{100\%} \times SiO_{2,Z} + \frac{V'}{100\%} \times SiO_{2,V} + \frac{GK'}{100\%} \times SiO_{2,GK} \quad (5-9)$$

$$Al_2O_{3,Beton} = \frac{Z'}{100\%} \times Al_2O_{3,Z} + \frac{V'}{100\%} \times Al_2O_{3,V} + \frac{GK'}{100\%} \times Al_2O_{3,GK} \quad (5-10)$$

$$Fe_2O_{3,Beton} = \frac{Z'}{100\%} \times Fe_2O_{3,Z} + \frac{V'}{100\%} \times Fe_2O_{3,V} + \frac{GK'}{100\%} \times Fe_2O_{3,GK} \quad (5-11)$$

Sind neben dem Beton zum Zeitpunkt der Betonanalyse alle Betonausgangsstoffe als Rückstellproben verfügbar (in diesem Beispiel Zement, Flugasche und Gesteinskörnung), so kann die elementare Zusammensetzung jedes Bestandteils sowie des Betons ermittelt werden. In Gleichung (5-8) bis (5-11) sind dann der Zementanteil  $Z'$ , der Flugascheanteil  $V'$  und der Gesteinskörnungsanteil  $G'$  die einzigen Unbekannten. Um die unbekannten Größen zu ermitteln, kann ein Gleichungssystem aus mindestens so vielen Gleichungen aufgestellt und gelöst werden, wie Unbekannte vorhanden sind. In dieser Arbeit wurde ein überbestimmtes Gleichungssystem aus allen ermittelten Elementen aufgestellt und eine Lösung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angenähert. Elemente mit hohen Konzentrationen bestimmen bei dieser Methode das Ergebnis, da hier die größten Fehlerquadrate möglich sind. Die absoluten Konzentrationsunterschiede zwischen den verschiedenen Betonbestandteilen waren teilweise relativ gering (z. B. bei unterschiedlichen Puzzolanen), daher konnten diese bei der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (bei Minimierung der absoluten Fehlerquadrate) teilweise nicht unterschieden werden. Die Bestandteile unterschieden sich jedoch i. d. R. in den Konzentrationen der Nebenelemente, wie z. B. bei Titan, Phosphor, Mangan, Magnesium oder den Alkalien. Um diese Fehlerquadrate der charakteristischen Elemente besser zu berücksichtigen, wurden die Fehlerquadrate mit der Konzentration des Elements im Beton gewichtet. Befand sich die Konzentration eines Elementes in der Nähe der Bestimmungsgrenze, so wurde dieses Element nicht bei der Minimierung der Fehlerquadrate berücksichtigt. Die absoluten und relativen Fehlerquadrate der verschiedenen Elemente wurden jeweils summiert und der Mittelwert der Summen berechnet. Dieser Mittelwert wurde unter Variation der Anteile der verschiedenen Betonbestandteile minimiert. Die Auswertung unterscheidet sich demnach von [Pfi; Ric; Lip 2018], da nicht nur die relativen Fehlerquadrate minimiert wurden. Für die iterative Minimierung der Fehlerquadrate wurde die Funktion „Solver“ in Microsoft Excel verwendet.

Zusätzlich wurde noch eine zweite Auswertungsvariante angewendet. Da alle Hauptbestandteile des Zementes zum Zeitpunkt der Betonanalyse als Rückstellproben zur Verfügung standen, konnte auch die Zementzusammensetzung bzw. Zementart abgeleitet werden. Hierzu wurden die Gleichungen (5-8) bis (5-11) um die einzelnen Zementbestandteile (z. B. Hüttensand, Kalkstein, Trass, getemperter Ton, Klinker/ Portlandzement) erweitert. Dementsprechend musste auch eine größere Anzahl an Gleichungen

aufgestellt werden. Insgesamt wurden die Elemente Calcium, Silicium, Aluminium, Eisen, Magnesium, Titan, Phosphor, Mangan, Schwefel, Kalium, Natrium für die Auswertung verwendet.

Dass auch alle Zementhauptbestandteile zum Zeitpunkt der Betonanalyse als Rückstellproben vorliegen, ist bei der nachträglichen Betonanalyse in der Praxis leider selten erfüllt, dennoch könnte das Verfahren, insbesondere bei akademischen Anwendungen, als einfaches und schnelles Verfahren zur Bestimmung der vollständigen Betonzusammensetzung verwendet werden.

## 5.18 Angabe von Fehlergrößen

Eine Prüfung und Bewertung der Leistungsfähigkeit der Verfahren erfolgte durch den Vergleich der Ergebnisse mit den Vorgabewerten der Betonrezepturen. Abweichungen zwischen den beiden Größen wurden als sogenannte „Fehler“ sowohl absolut, in der Einheit der Messgröße (z. B. kg/m<sup>3</sup> für den Zementgehalt), als auch relativ, d. h. bezogen auf den Rezepturgehalt, angegeben.

$$\text{absoluter Fehler [Einheit]} = \text{Messgröße [Einheit]} - \text{Rezepturwert [Einheit]} \quad (5-12)$$

$$\text{relativer Fehler [\%]} = \frac{\text{Messgröße [Einheit]} - \text{Rezepturwert [Einheit]}}{\text{Rezepturwert [Einheit]}} \quad (5-13)$$

$$\text{Standardabweichung der Fehler} = \sqrt{\frac{\sum (\text{Fehler} - \text{Mittelwert})^2}{\text{Anzahl der Ergebnisse}}} \quad (5-14)$$

## 6 Ergebnisse und Diskussion

### 6.1 Bestimmung des gebundenen Wassers und Abschätzung des Hydratationsgrades der Zementbestandteile

Die Ergebnisse der Hydratationsversuche über das Verfahren des gebundenen Wassers sind im Anhang in **Tabelle A-5** bis **Tabelle A-9** angegeben. Die Ergebnisse zeigen, dass der Portlandzement den größten Hydratationsgrad aufweist, der bereits nach 28 d bei rd. 90% liegt. Bei Anwesenheit weiterer Zementhauptbestandteile lag der Hydratationsgrad zum gleichen Zeitpunkt immer niedriger zwischen rd. 60 und 80 %. Hierbei ist zu beachten, dass diese Methode zur Bestimmung des Hydratationsgrades von der Annahme ausgeht, dass der nicht verdampfbare Wassergehalt bei vollständiger Hydratation bei allen Zementen 25 M.-% (bezogen auf den trockenen Zement) beträgt. Dieser Zusammenhang wurde in [Pow; Bro 1946] für Portlandzemente abgeleitet. Umfassende Nachweise für diesen Zusammenhang für Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen sind dem Verfasser nicht bekannt. Dennoch stellt dieser Versuch eine einfache Abschätzung einer Größenordnung des Hydratationsgrades dar. Die Anteile des gebundenen Wassers wurden zudem verwendet, um die Erwartungswerte für die jeweiligen experimentellen Größen in Abschnitt 6.2.1 berechnen zu können. Der nichtverdampfbare Wasseranteil  $W_{NV}$  wurde nach Gleichung (5-1) in Abschnitt 5.9 berechnet. Die Anteile des nicht verdampfbaren Wassers sind in **Tabelle 6-1** zusammengefasst.

**Tabelle 6-1** „nicht verdampfbares Wasser“  $W_{NV}$  in M.-%

Zementart	28 d	91 d	180 d
CEM I 52,5 R	23	23	24
CEM II/A-Q	20	22	20
CEM II/B-M (S,LL)	18	17	20
CEM III/B	14	14	15
CEM IV/B-P	18	18	17

Die Ergebnisse der Hydratationsgrade der Zemente gemäß selektivem Löseverfahren sind im Anhang in **Tabelle A-10** bis **Tabelle A-13** angegeben und wurden nach Abschnitt 5.9 ermittelt. Die Hydratationsgrade der Zementhauptbestandteile sind in **Tabelle 6-2** zusammengefasst.

**Tabelle 6-2** Hydratationsgrade der Zementbestandteile gemäß dem selektiven Löseverfahren in %

Bestandteil	28 d	91 d	180 d
Q in CEM II/A-Q	31	39	41
S in CEM II/B-M (S,LL)	51	60	66
S in CEM III/B	52	56	60
P in CEM IV/B-P	20	31	38

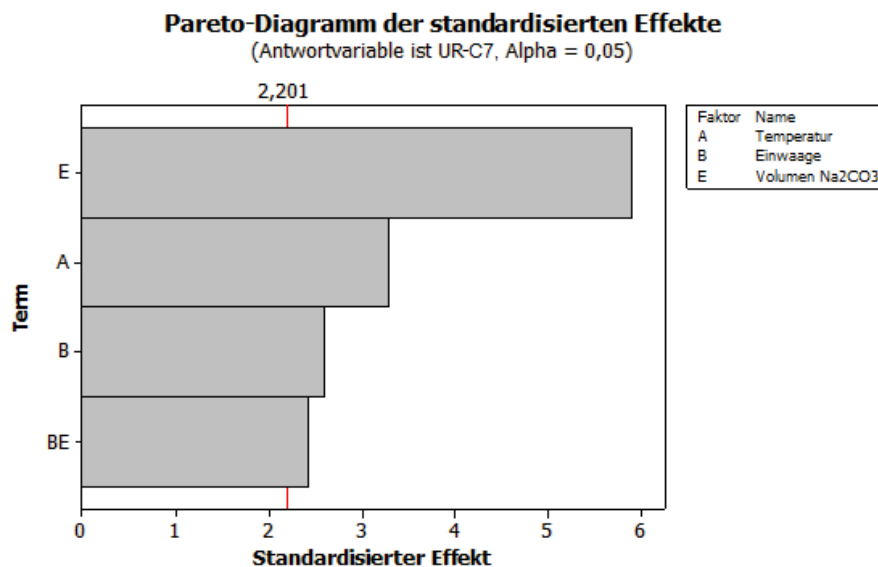
Nach diesem Verfahren sind die Puzzolane (getemperter Ton oder Trass) nach 28 d zu rd. 20-30% und nach 180 d zu rd. 40% hydratisiert. Für den Hüttensand ergibt sich nach diesem Verfahren in beiden Zementen ein Hydratationsgrad von rd. 50% nach

28 d und von rd. 60-66% nach 180 d. Die Bestimmung des Hydratationsgrades mit diesem Verfahren wird in der Literatur kontrovers diskutiert [Scr; Lot; De ; Gru; Ski; Sne; Vol 2015], [Koc 2009]. Insbesondere die relativ hohen Hydratationsgrade von Hüttensand bei kurzen Hydratationszeiten werden als unrealistisch eingestuft. In Abschnitt 6.6 werden die Hüttensandgehalte in Betonen mit Hilfe dieses selektiven Löseverfahrens ermittelt. Entscheidend für dieses Verfahren ist, dass bekannt ist, wie sich das Löseverhalten des Hüttensandes im hydratisierten und nicht hydratisierten Zustand unterscheidet. Ob diese Differenz im Löseverhalten tatsächlich ein Maß für den Hydratationsgrad darstellt, ist von untergeordneter Bedeutung. Tatsächlich sind die relativ ähnlichen Unterschiede im Löseverhalten bei unterschiedlichen Betonaltern für die Abschätzung des Hüttensandanteils vorteilhaft, da in diesem Fall auch bei unterschiedlich alten Betonen ähnliche Annahmewerte verwendet werden können.

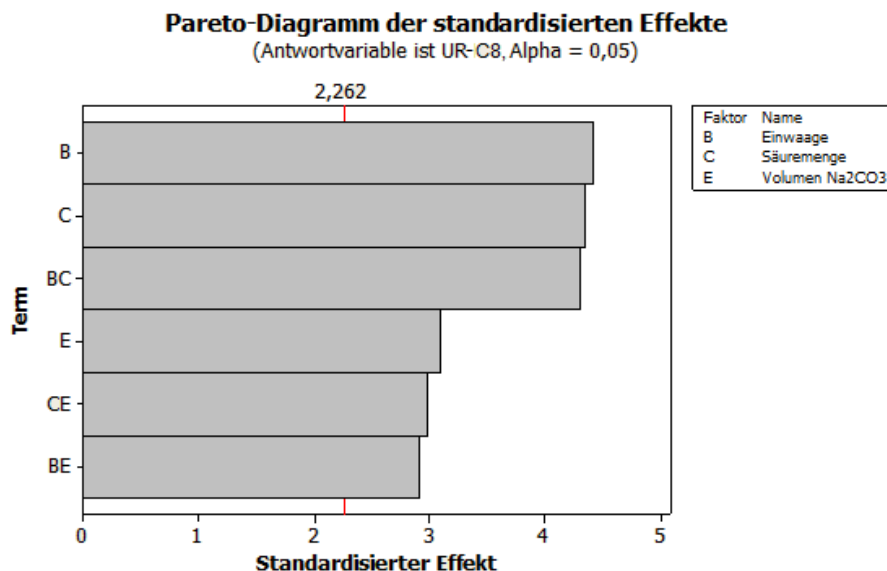
## **6.2 Bestimmung des Zementgehaltes in Anlehnung an DIN 52170**

### **6.2.1 Einfluss von Randparametern auf den unlöslichen Rückstand des Betons**

Um den Einfluss der Einwaage, der Temperatur, der Säuremenge, der Kontaktzeit und des Waschvolumens mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  auf den unlöslichen Rückstand zu ermitteln, wurden Versuche mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung unter gleichzeitiger Veränderung mehrerer Parameter durchgeführt. Hierzu wurden die Betone C7 und C8 verwendet, die sich in der Art der Gesteinskörnung unterschieden (C7 enthielt Rheinkies, C8 Kalksteinsplitt). Der statistische Versuchsplan wurde mit Hilfe der Software MiniTab aufgestellt und ausgewertet. Mit jeweils einem maximalen und einem minimalen Wert und der Kombinationen der Parameter Einwaage, Temperatur, Säuremenge, Kontaktzeit und Waschvolumen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ergäbe sich ein  $2^5$  Versuchsplan mit 32 Versuchen je Beton. Auf dieser Grundlage konnte ein reduzierter statistischer Versuchsplan abgeleitet werden, in dem auf einige Parameter-Kombinationen verzichtet werden konnte. Der Versuchsplan wurde demnach mittels Minitab auf 16 Versuche pro Beton und je einen zusätzlichen Zentralpunkt (Mittelwert der jeweiligen Maximal- und Minimalwerte) reduziert. Dadurch waren insgesamt 34 Versuche unter den verschiedenen Randbedingungen nötig. Die Ergebnisse der unlöslichen Rückstände unter den verschiedenen Bedingungen sind im Anhang in **Tabelle A-14** und **Tabelle A-15** zusammengefasst. Bei der Auswertung wurden zunächst die Versuchsbedingungen identifiziert, die das Ergebnis statistisch signifikant beeinflussen. Hierzu dient das Pareto-Diagramm der standardisierten Effekte. In **Bild 6-1** und **Bild 6-2** sind die relevanten Haupteffekte und Wechselwirkungen für Beton C7 und C8 zusammengestellt.



**Bild 6-1** Statistisch signifikante Einflüsse auf den unlöslichen Rückstand von Beton C7

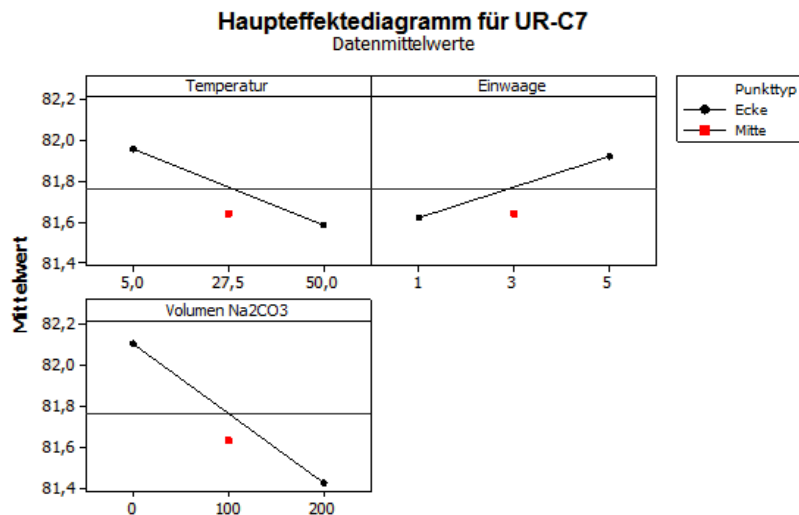


**Bild 6-2** Statistisch signifikante Einflüsse auf den unlöslichen Rückstand von Beton C8

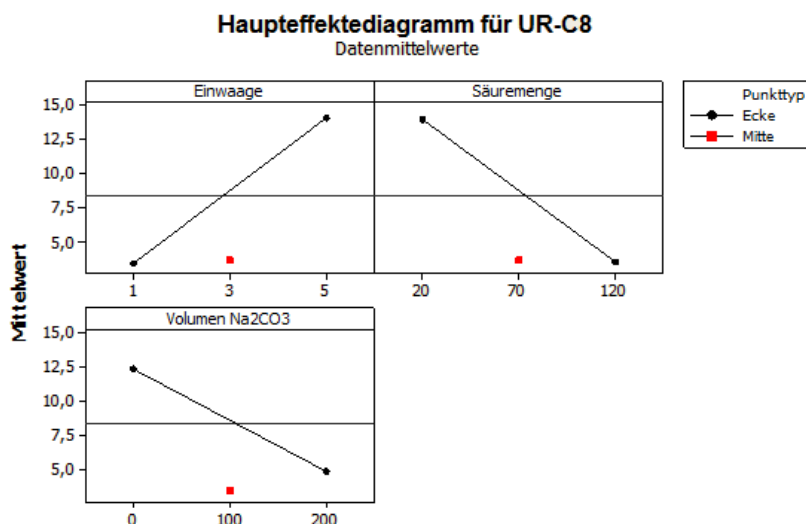
Die Ergebnisse in **Bild 6-1** und **Bild 6-2** zeigen, dass die Kontaktzeit der Säure mit der Probe bei beiden Betonen keinen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis des unlöslichen Rückstandes hatte (nur signifikante Parameter dargestellt). Die Einwaage und das Volumen der Waschlösung konnte in beiden Betonen als signifikanter Parameter identifiziert werden. Die Säuremenge zeigte bei Beton C8 einen Einfluss, bei Beton C7 war kein signifikanter Einfluss feststellbar. Da bei Beton C8 im Gegensatz zu Beton C7 nicht nur der Zementstein, sondern auch die carbonatische Gesteinskörnung durch die Säure aufgelöst wurde, ist dieser Effekt gut nachvollziehbar. Die Temperatur zeigte bei Beton C7 einen signifikanten Einfluss, während dieser Effekt bei Beton C8 statistisch nicht signifikant war. Ein Grund für diesen Unterschied könnte sein, dass die Säure-

menge und die Einwaage das Ergebnis bei Beton C8 so stark beeinflussten, dass ein kleinerer Einfluss der Temperatur von untergeordneter Bedeutung war.

Die Richtung und die Ausprägung des Einflusses der einzelnen Haupteffekte auf das Analysenergebnis des unlöslichen Rückstandes sind in den Haupteffektediagrammen von C7 und C8 in **Bild 6-3** und **Bild 6-4** erkennbar.



**Bild 6-3** Einfluss der Temperatur, der Einwaage und des Waschvolumens auf den Mittelwert des unlöslichen Rückstandes bei Beton C7



**Bild 6-4** Einfluss der Einwaage, der Säuremenge und des Waschvolumens auf den Mittelwert des unlöslichen Rückstandes bei Beton C8

Die Ergebnisse in **Bild 6-3** und **Bild 6-4** zeigen, dass mit steigender Einwaage auch der Anteil des unlöslichen Rückstandes steigt. Insbesondere bei Beton C8 ist denkbar, dass die Reagenzien nicht ausreichen, um bei einer erhöhten Einwaage eine vollständige Auflösung der grundsätzlich löslichen Bestandteile zu erreichen. Die Bilder zeigen zudem, dass mit steigendem Volumen an Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung der unlösliche Rückstand sinkt.



Diese Waschlösung wird eingesetzt, um ggf. bei dem Säurelösungsschritt ausgefallenes  $\text{SiO}_2$  wieder zu lösen.

Bei Beton C7 führte eine Erhöhung der Temperatur zu einer Absenkung des unlöslichen Rückstandes. Bei Beton C8 war dieser Effekt nicht eindeutig erkennbar. Dafür führte bei C8 eine steigende Säuremenge zu einer Verringerung des unlöslichen Rückstandes.

Auf Basis dieser Ergebnisse konnte eine Zielwertoptimierung durchgeführt werden. Da der unlösliche Rückstand eine Hauptfehlerquelle bei den Betonen mit Rheinkies als Gesteinskörnung war (vgl. **Bild 6-10** und **Bild 6-11**), wurde die Zielwertoptimierung für Beton C7 durchgeführt und bei Beton C8 kontrolliert, dass sich durch diese Optimierung keine Verschlechterung der Ergebnisse für C8 ergibt. Als Zielwert wurde der jeweilige Erwartungswert der Betone angenommen. Da die unlöslichen Rückstände für Beton C7 systematisch zu hoch waren, ergab die Zielwertoptimierung, dass die Parameter verwendet werden müssen, die zu einer Verringerung des Rückstandes führen:

- Einwaage: 1 g
- Versuchstemperatur: 50°C (Vorwärmen aller Reagenzien, Durchführung auf temperierter Heizplatte)
- Waschvolumen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg: 200 mL
- Säuremenge: 80 mL
- Kontaktzeit: 10 min

Da die Säuremenge in den betrachteten Größenordnungen für Beton C7 keinen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis hatte, wurde eine Säuremenge gewählt, die bei C8 zu guten Ergebnissen führte. Da die Kontaktzeit mit der Säure im betrachteten Zeitintervall (10 bis 120 min) bei beiden Betonen keinen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis hatte, wurde die Rührzeit der Probe mit der Säure auf 10 min reduziert und damit die Versuchszeit verkürzt. Diese Variante zur Bestimmung des unlöslichen Rückstandes wurde als „Variante C“ in **Tabelle 5-1** verwendet.

### **6.2.2 Einfluss des $\text{CO}_2$ -Gehaltes auf die Zementgehaltsbestimmung**

Wie **Bild 6-8** in Abschnitt 6.2.3 zeigt, wurden im Mittel rd. 0,27 M.-% mehr  $\text{CO}_2$  im Beton gefunden als tatsächlich durch die Rohstoffe eingebracht wurde. Da die Betone konservierend gelagert wurden (in Folie verschweißt), wird vereinfachend angenommen, dass während der Lagerung keine Carbonatisierung stattgefunden hat, also kein  $\text{CO}_2$  aufgenommen wurde. Unter dieser Voraussetzung, müsste der Großteil des  $\text{CO}_2$  während der Probenvorbereitung (Trocknen, Brechen, Teilen, Mahlen) und ggf. der Lagerung der Proben vor der Analyse aufgenommen worden sein. Um diese  $\text{CO}_2$ -Aufnahme zu minimieren, wurden die Zeiten zwischen den einzelnen Bearbeitungsschritten bereits bei den durchgeführten Versuchen so kurz wie möglich gehalten und

der Luftkontakt der Probe minimiert. Hat sich ein Bearbeitungsschritt verzögert, wurde die Probe mit Argon überspült. Solange die Rohstoffe selbst kaum  $\text{CO}_2$  in den Beton einbringen, hat diese  $\text{CO}_2$ -Aufnahme keinen größeren Einfluss auf das Ergebnis. Erreicht der  $\text{CO}_2$ -Gehalt des Betons jedoch einen Wert  $>0,75 \text{ M.-%}$ , ist mit einer Verfälschung des Ergebnisses zu rechnen, da dieser  $\text{CO}_2$ -Gehalt stöchiometrisch als Calciumcarbonat der Gesteinskörnung zugerechnet wird. Um diesen Effekt zu verringern, könnte der experimentell ermittelte  $\text{CO}_2$ -Gehalt um einen konstanten  $\text{CO}_2$ -Gehalt von z. B.  $0,2$  bis  $0,3 \text{ M.-%}$  infolge einer  $\text{CO}_2$ -Aufnahme korrigiert werden.

Neben dieser  $\text{CO}_2$ -Aufnahme kommt es bei kalksteinhaltigen Zementen zu einer systematischen Unterbestimmung im Zementgehalt. Bei einem Beton mit  $320 \text{ kg/m}^3$  Zement und  $1900 \text{ kg/m}^3$  Gesteinskörnung beträgt der Zementanteil rd.  $15 \text{ M.-%}$ . Portlandkalksteinzemente (CEM II/A-LL) mit bis zu  $20 \text{ M.-%}$  Kalkstein enthalten somit bis zu  $8,8 \text{ M.-%}$   $\text{CO}_2$ . In einem Beton mit  $15 \text{ M.-%}$  Zement entspricht dies einem  $\text{CO}_2$ -Gehalt von bis zu  $1,3 \text{ M.-%}$  im Beton.

Um die Unterbestimmungen bei Portlandkalksteinzementen zu verringern sind verschiedene Ansätze denkbar.

1. Anhebung der Grenze, ab der der  $\text{CO}_2$ -Gehalt der Gesteinskörnung zugerechnet, z. B. auf  $1,5 \text{ M.-%}$  ( $1,3 \text{ M.-%}$  (Kalkstein aus Zement)  $+0,2 \text{ M.-%}$  (Carbonatisierung bei Probenvorbereitung)).
2. Subtraktion eines konstanten Wertes vom gemessenen  $\text{CO}_2$ -Gehalt (z. B.  $0,75 \text{ M.-%}$  bis  $1,50 \text{ M.-%}$ ), sofern die gemessenen  $\text{CO}_2$ -Gehalte diesen Schwellwert überschreiten. Der verbliebene  $\text{CO}_2$ -Gehalt wird als Calcit oder Dolomit der Gesteinskörnung zugerechnet.
3. Kombination der vorgenannten Ansätze: Anpassung der  $\text{CO}_2$ -Grenze und Abzug eines konstanten  $\text{CO}_2$ -Gehaltes bei Überschreitung dieser Grenze.

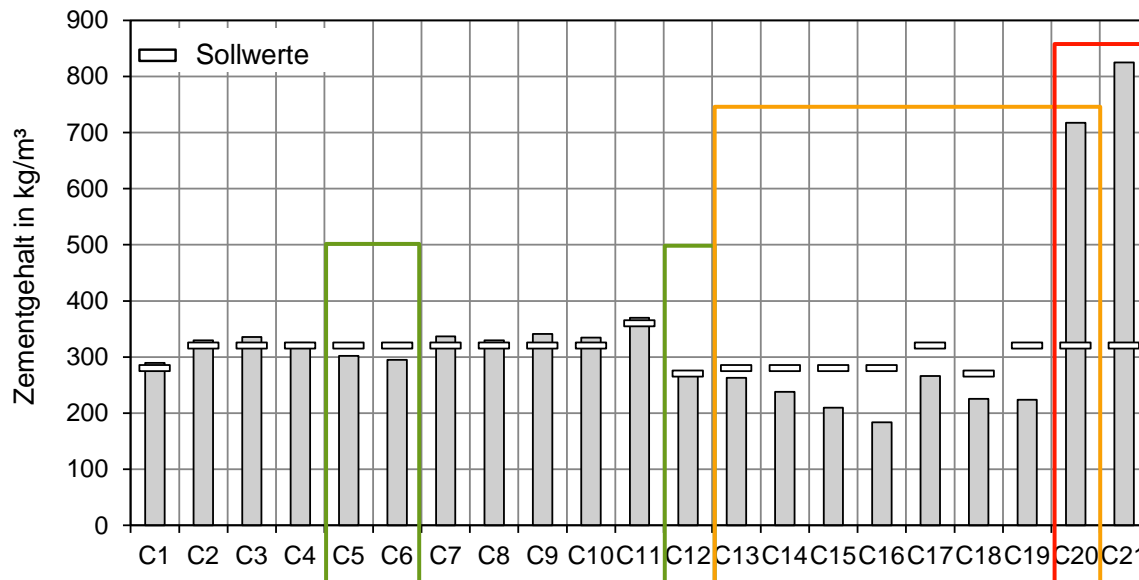
In „Variante C“ (Abschnitt 6.2.1 und 6.2.4) wurde der dritte Ansatz gewählt. Bei  $\text{CO}_2$ -Gehalten  $>1 \text{ M.-%}$  wurde von dem experimentell ermittelten  $\text{CO}_2$ -Gehalt  $1 \text{ M.-%}$  abgezogen und der Rest als Calcium- und/ oder Magnesiumcarbonat der Gesteinskörnung zugerechnet.

Jede Korrekturrechnung und Annahme an dieser Stelle ist jedoch nur ein Kompromiss, der unter ungünstigen Umständen zu einer Verschlechterung der Ergebnisse führen kann. So kann es z. B. bei kalksteinreicheren Zementen weiterhin zu Unterbestimmungen im Zementgehalt kommen und bei Kalksteinsplitt oder Kalksteinmehl in der Gesteinskörnung zu Unterbestimmungen im Gesteinskörnungsgehalt.

### **6.2.3 Erwartungswerte und Fehleranalyse**

Gemäß DIN 52170-2 beträgt der Fehler bei der Bestimmung des Zementgehaltes rd.  $\pm 10\%$ , wenn die Vorgaben der Norm eingehalten werden und keine Ausgangsstoffe vorhanden sind. In der Literatur wurde bereits diskutiert, dass dieser angegebene Fehler

von  $\pm 10\%$  in einigen Fällen nicht zutrifft [Unt; Rig 2010], [Ste; Här 2003], [Boo; Rec; Bök 2014]. In Abschnitt 5.14 wurde die Berechnung von Erwartungswerten beschrieben. Diese Erwartungswerte geben an, welcher Zementgehalt nach DIN 52170 für jede in dieser Arbeit hergestellte Betonrezeptur zu erwarten ist. Ein Vergleich der Erwartungswerte mit den Sollwerten der Betonrezepturen ist in **Bild 6-5** dargestellt.



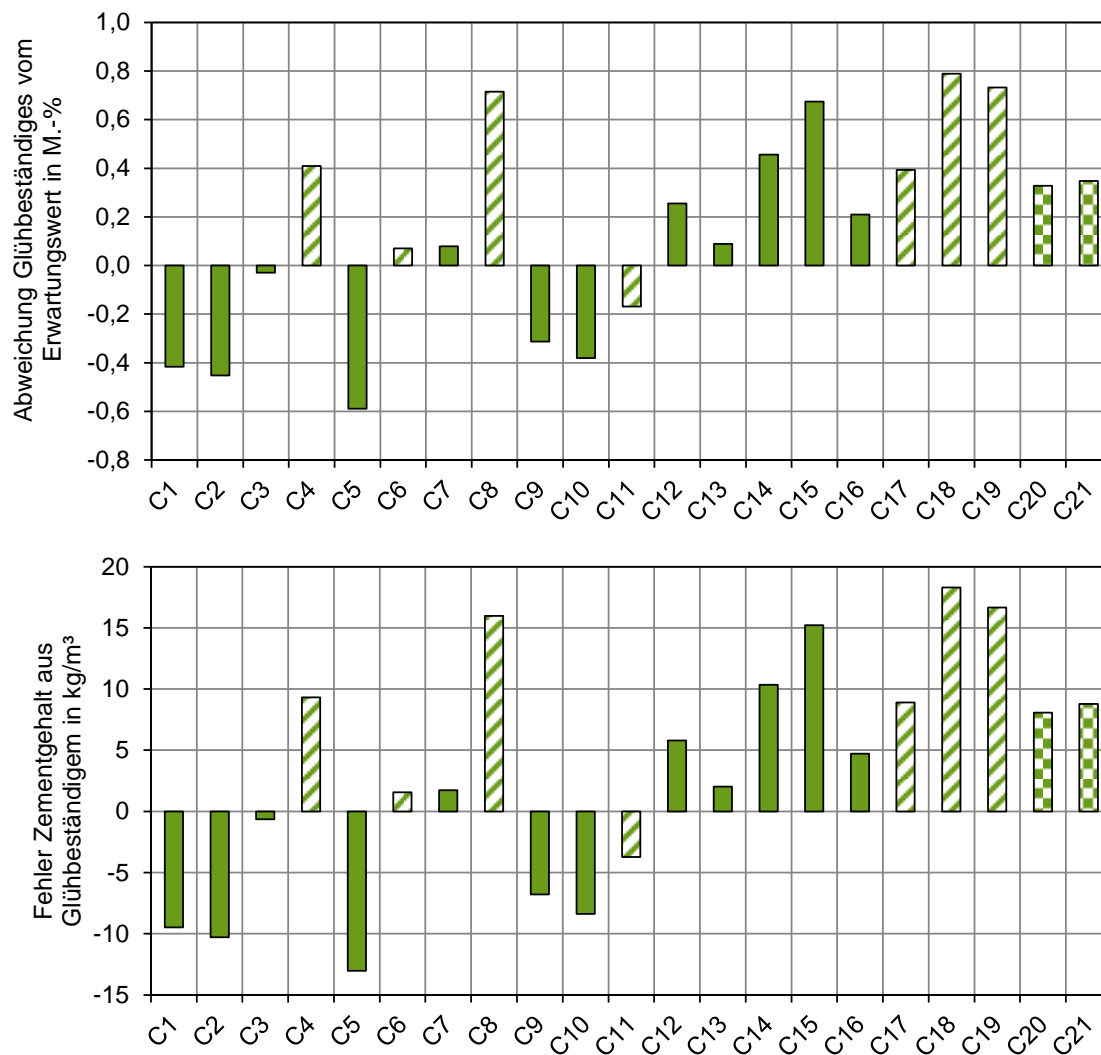
**Bild 6-5** Vergleich der Sollwerte (Rezepturwerte) des Zementgehaltes mit den berechneten Erwartungswerten für den Zementgehalt

Der Vergleich der Sollwerte (Zementgehalte der Rezeptur) mit den Erwartungswerten zeigt in vielen Fällen nahezu übereinstimmende Werte. Bei einigen Betonen besteht jedoch bereits zwischen diesen zwei Größen eine deutliche Differenz. Da es sich bei den Erwartungswerten um berechnete Größen und nicht um experimentelle Ergebnisse handelt, stellt diese Differenz eine systematische, verfahrensbedingte Abweichung dar.

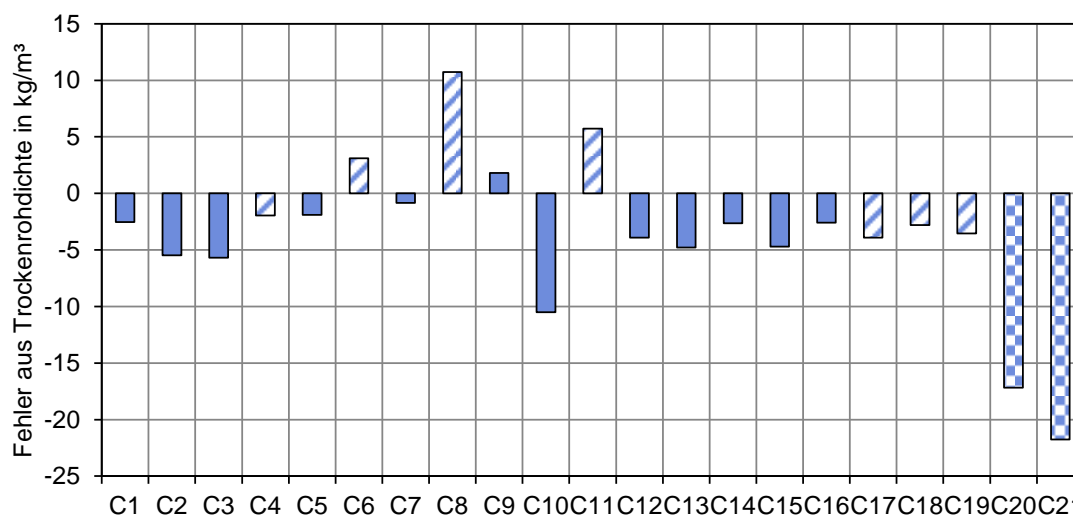
Die Betone C5, C6 und C12 enthielten einen CEM II/B-M (S,LL) Zement mit 10 M.-% Kalksteinmehl (grüne Markierung in **Bild 6-5**). Bei den Betonen C5 und C6 wurde aus diesem Grund eine Unterbestimmung des Zementgehaltes erwartet. Bei Beton C12 wurde trotz kalksteinhaltigem Zement keine Unterbestimmung erwartet, da der berechnete  $\text{CO}_2$ -Gehalt des Betons, aufgrund des geringen Zementgehaltes, nur bei 0,68 M.-% lag. Der  $\text{CO}_2$ -Gehalt der Betone wird gemäß DIN 52170-2 ab einem Gehalt von 0,75 M.-% in Calciumcarbonat oder ggf. Dolomit um- und der Gesteinskörnung zugerechnet. Diese Grenze wird mit kalksteinhaltigen Zementen schnell überschritten und führt zu Minderbefunden im Zementgehalt. Die Betone C13 bis C20 enthielten Puzzolane (getemperter Ton oder Trass), die größtenteils säureunlöslich waren (orange farbene Markierung in **Bild 6-5**). Dieser säureunlösliche Teil wird der Gesteinskörnung zugerechnet. Bei den Betonen C13 bis C19 wurde demnach eine Unterbestimmung im Zementgehalt nach DIN 52170-2 erwartet. Obwohl Beton C20 einen puzzolanhaltigen Zement enthielt, wurde für den Beton C20 ebenso wie für den Beton C21 eine Überbestimmung erwartet, da diese Betone einen Basalt (Basanit) als Gesteinskörnung enthiel-

ten der teilweise säurelöslich war (rote Markierung in **Bild 6-5**). Da der säurelösliche Anteil gemäß den Annahmewerten von DIN 52170-2 dem Zement zugeordnet wird, müssen bei diesen Betonen zu hohe Zementgehalte erwartet werden. Bei Beton C20 wird durch diesen Effekt sogar die Unterbestimmung durch einen puzzolanhaltigen Zement überkompensiert. Es ist zu beachten, dass Betone, die teilweise säurelösliche Gesteinskörnungen enthalten, nicht nach DIN 52170-2 analysiert werden dürfen. Die Norm gibt einige Beispiele für teilweise säurelösliche Gesteinskörnungen zu denen auch basaltische Körnungen zählen. Diese Einschränkung in DIN 52170-2 setzt jedoch voraus, dass die Art der Gesteinskörnung vor der Analyse korrekt identifiziert wird. Wird diese Körnung nicht erkannt, so muss mit einem Fehler in der oben gezeigten Größenordnung gerechnet werden.

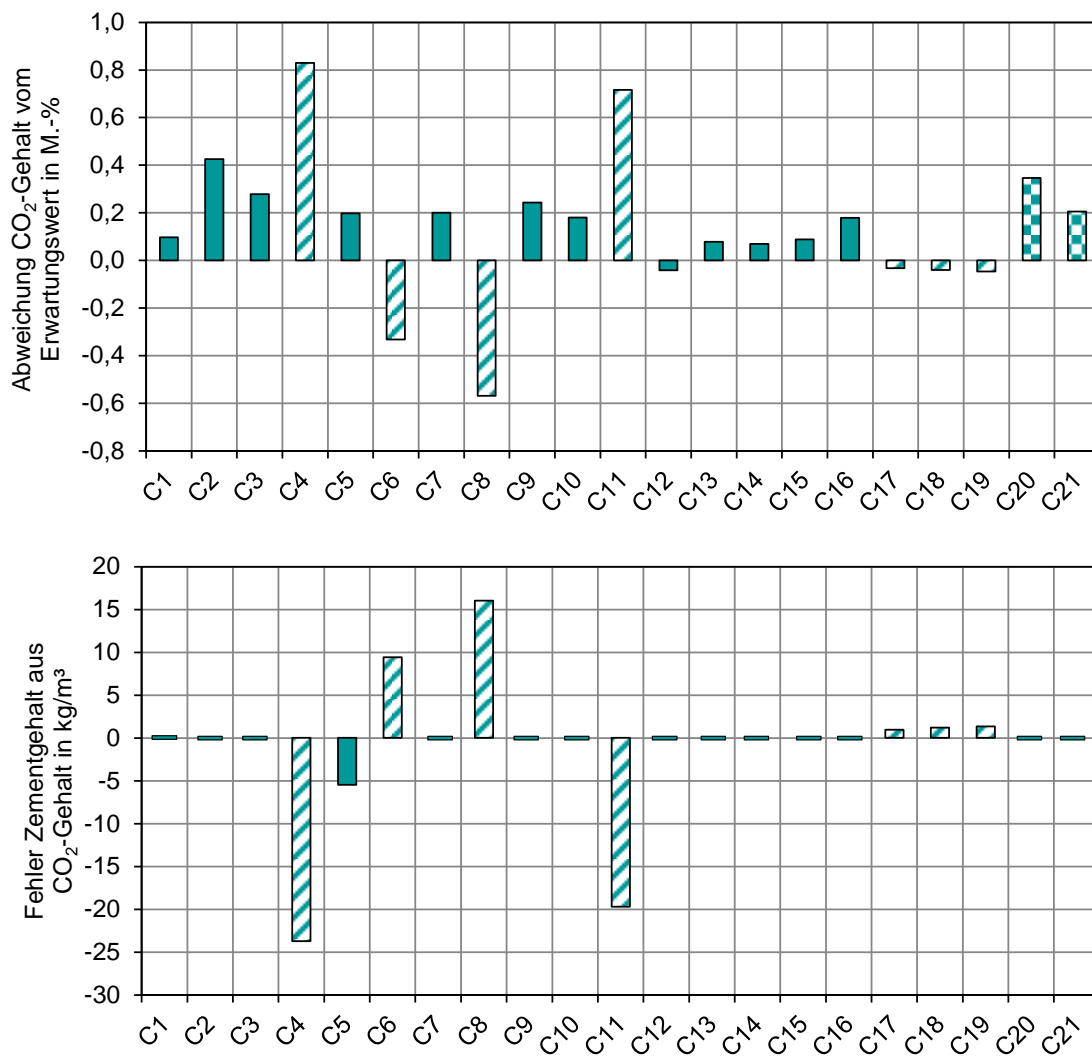
Bei der tatsächlichen Bestimmung des Zementgehaltes nach DIN 52170-2 kommen zu den oben gezeigten systematischen, verfahrensbedingten Abweichungen auch noch experimentelle Ungenauigkeiten sowie Abweichungen von den in DIN 52170-2 getroffenen Annahmen hinzu. Diese experimentellen Ungenauigkeiten wurden im Rahmen einer Fehleranalyse untersucht. Diese Fehler wurden, wie in Abschnitt 5.14 beschrieben, ermittelt. Die Abweichungen der einzelnen Messergebnisse von den Erwartungswerten sowie deren Auswirkungen auf den Zementgehalt sind in **Bild 6-6** bis **Bild 6-9** dargestellt. Hierbei sind Betone, die Rheinkies als Gesteinskörnung enthielten, als gefüllte Säulen, Betone, die Kalksteinsplitt als Gesteinskörnung enthielten, als schraffierte Säulen und Betone, die Basalt als Gesteinskörnung enthielten, als karierte Säulen dargestellt.



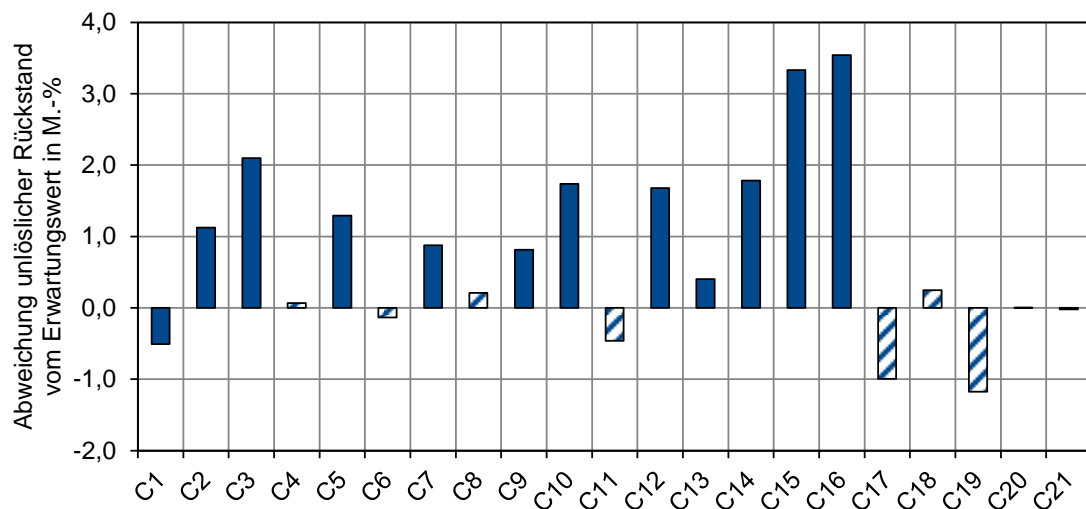
**Bild 6-6** Abweichungen des experimentellen Wertes für das Glühbeständige vom Erwartungswert in M.-% (oben) und daraus resultierender Fehler im Zementgehalt in kg/m³



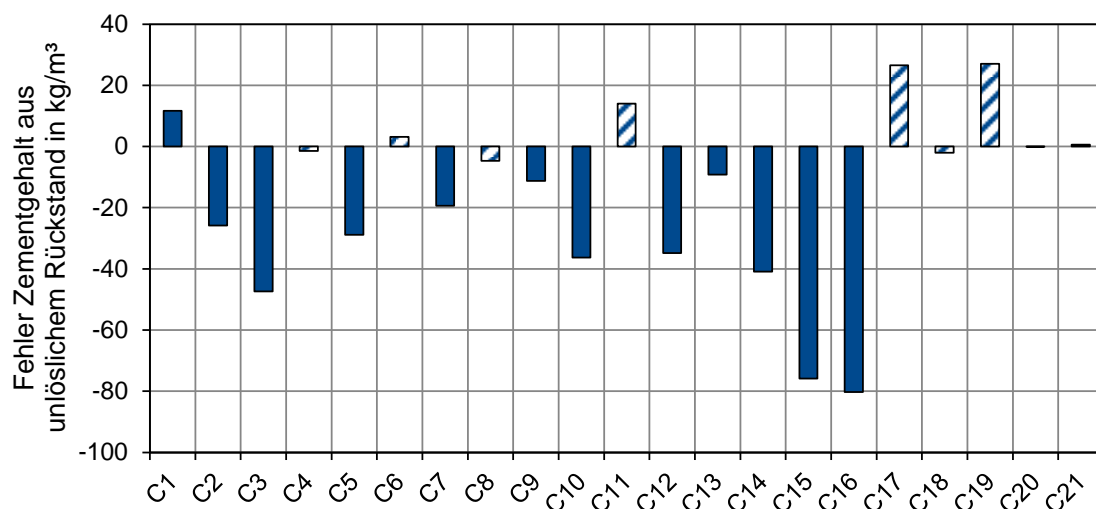
**Bild 6-7** Resultierender Fehler aus der Trockenrohddichte auf den Zementgehalt in kg/m³



**Bild 6-8** Abweichungen des experimentellen Wertes für den CO<sub>2</sub> -Gehalt vom Erwartungswert in M.-% (oben) und daraus resultierender Fehler im Zementgehalt in kg/m<sup>3</sup> (unten)



a)

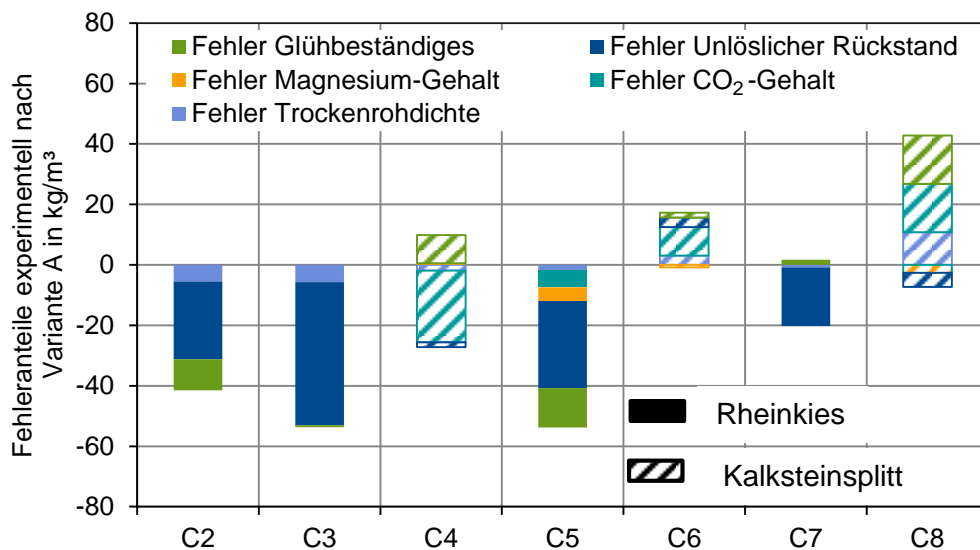


b)

**Bild 6-9** Abweichungen des experimentellen Wertes für den unlöslichen Rückstand vom Erwartungswert in M.-% (oben) und daraus resultierender Fehler im Zementgehalt in kg/m³ (unten); beispielhaft für Variante A (C2-C8) und Variante C (C1 und C9-C21)

**Bild 6-6** bis **Bild 6-9** veranschaulichen, dass ein erhöhter Anteil des Glühbeständigen oder eine erhöhte Trockenrohdichte zu erhöhten Zementgehalten führen, während ein erhöhter Anteil an CO<sub>2</sub> oder ein zu hoher unlöslicher Rückstand niedrigere Zementgehalte ergeben. Der Gesamtfehler (unter Vernachlässigung der systematischen, verfahrensbedingten Fehler aus **Bild 6-5**) kann näherungsweise aus der Summe der Einzelfehler abgeleitet werden. Der Zementgehalt wurde insgesamt nach 3 Varianten (A, B, C) ermittelt und berechnet, die in **Tabelle 5-1** zusammengefasst sind. Die Gesamtfehler sortiert nach den Varianten A, B und C sind in **Bild 6-10** bis **Bild 6-12** dargestellt. „Variante A“ beschreibt das Verfahren ohne Abweichungen von DIN 52170-2. „Variante B“ verwendet die Bestimmung des unlöslichen Rückstandes in Salpetersäure gemäß CEN/TR 196-4 Abschnitt 6.2. Die „Variante C“ ist eine Kombination der beiden Varianten A und B, die sich aus Versuchen gemäß Abschnitten 6.2.1 und 6.2.2 dieser Arbeit ergab.

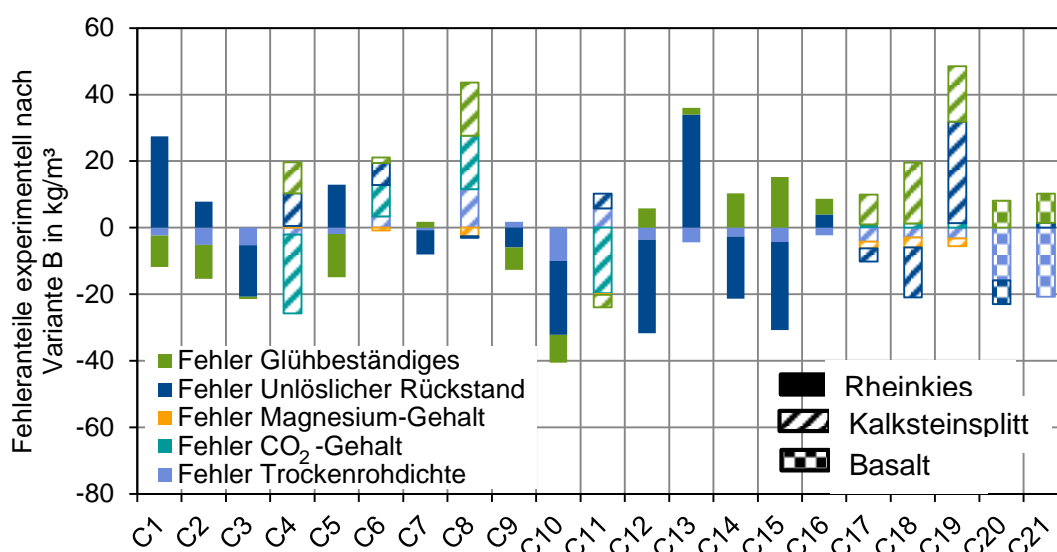
Eine Zusammenstellung der experimentellen Fehleranteile bei Anwendung von DIN 52170-2 (Variante A) ist in **Bild 6-10** gezeigt.



**Bild 6-10** Experimentelle Fehleranteile bei Verwendung von DIN 52170-2 (Variante A)

Die Ergebnisse in **Bild 6-10** zeigen, dass einzelne Fehleranteile zu einer Überbestimmung und andere Anteile zu einer Unterbestimmung im Zementgehalt führen können. Bei Betonen, die Rheinkies als Gesteinskörnung enthielten, führten nahezu alle experimentellen Fehleranteile zu einer Unterbestimmung des Zementgehaltes. Den größten Fehleranteil machte dabei der unlösliche Rückstand aus. Bei Betonen, die Kalksteinsplitt als Gesteinskörnung enthielten, war der Fehler der CO<sub>2</sub>-Bestimmung tendenziell der größte Fehleranteil.

Die Fehleranteile nach Variante B sind in **Bild 6-11** dargestellt.

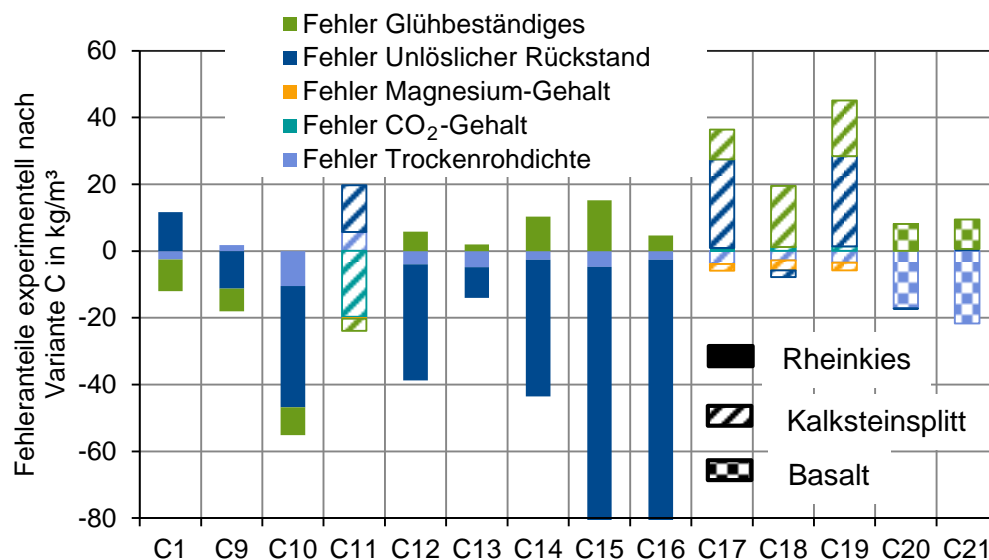


**Bild 6-11** Experimentelle Fehleranteile in Anlehnung an DIN 52170-2 (Variante B)



Auch bei dieser Variante waren der unlösliche Rückstand bei Betonen mit Rheinkies und der CO<sub>2</sub>-Gehalt bei Betonen mit Kalksteinsplitt i. d. R. die Hauptfehler. Die Standardabweichung der experimentellen Fehleranteile betrug rd.  $\pm 19 \text{ kg/m}^3$ . Zudem sind systematische Fehler hierbei noch nicht berücksichtigt.

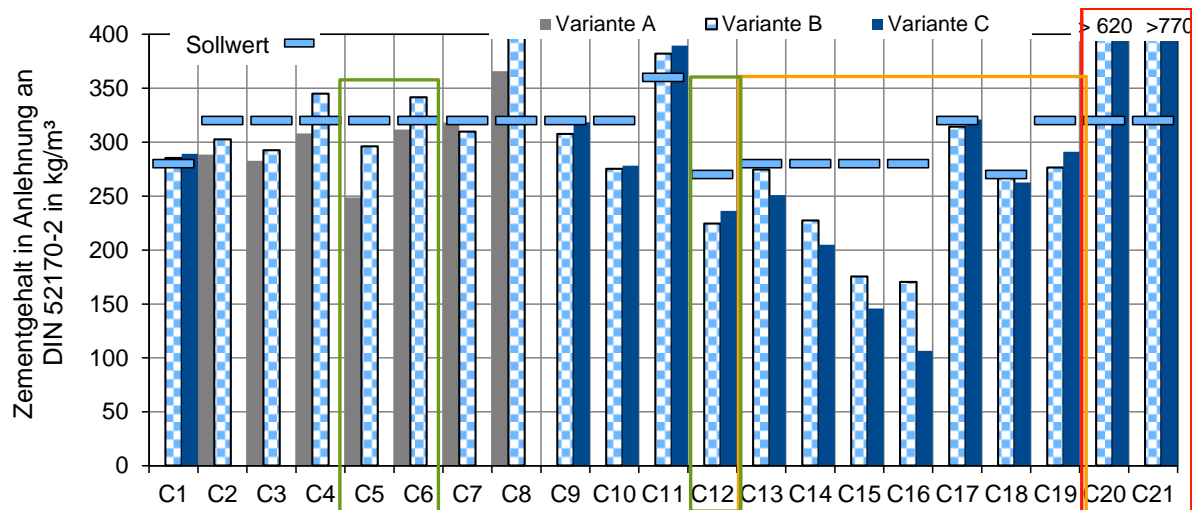
Die Ergebnisse der Fehleranteile nach Variante C sind in **Bild 6-12** dargestellt. Wie bereits bei den vorangegangenen Varianten stellte sich der unlösliche Rückstand als größte Fehlerquelle dar.



**Bild 6-12** Experimentelle Fehleranteile in Anlehnung an DIN 52170-2 (Variante C)

#### 6.2.4 Ergebnisse nach drei Varianten von DIN 52170-2

Die Ergebnisse der Zementgehaltbestimmungen nach DIN 52170-2 (Variante A, B und C) sind in **Bild 6-13** gezeigt. Es wurden nicht alle Varianten an allen Betonen durchgeführt. Die Betonrezepturen sowie die Zusammensetzungen und Eigenschaften der Betonausgangsstoffe sind in **Tabelle 4-1** bis **Tabelle 4-3** und im Anhang **Tabelle A-1** bis **Tabelle A-4** angegeben.

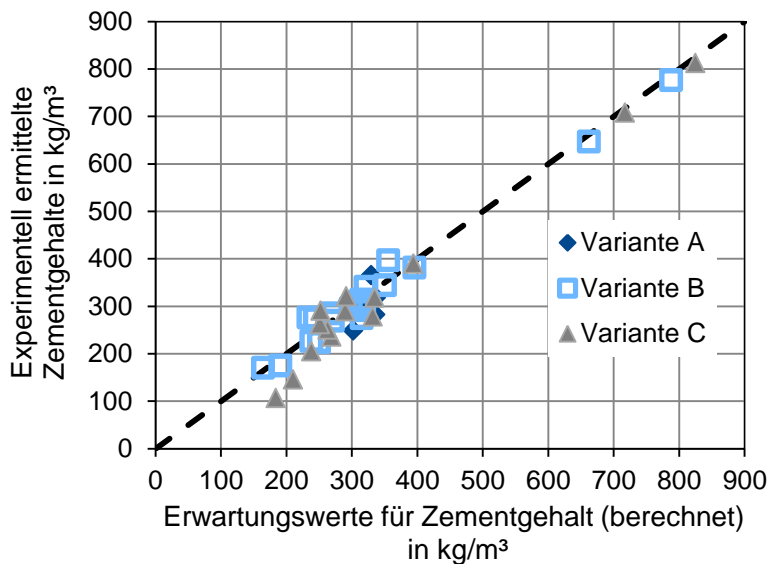


**Bild 6-13** Bestimmung des Zementgehaltes nach oder in Anlehnung an DIN 52170-2 (Variante A: DIN 52170-2; Variante B: UR in  $\text{HNO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; Variante C: Optimiertes Verfahren)

Die Ergebnisse in **Bild 6-13** zeigen, dass die Zementgehalte zwar bei einigen Betonen gut ermittelt werden konnten, jedoch bei vielen Betonen größere Abweichungen zu den tatsächlichen Zementgehalten (Sollwerten) vorlagen. Während die tatsächlichen Zementgehalte zwischen  $270 \text{ kg/m}^3$  und  $360 \text{ kg/m}^3$  lagen, wurden für den Zementgehalt experimentell zwischen  $105 \text{ kg/m}^3$  und  $812 \text{ kg/m}^3$  nachgewiesen. In vielen Fällen waren im Wesentlichen systematische Fehler für diese Abweichungen verantwortlich. Diese systematischen Fehler konnten bereits im Vorfeld in Abschnitt 6.2.1 durch die Berechnung von Erwartungswerten abgeschätzt werden. Hierzu zählen

- die Kalksteingehalte in den Zementen der Betone C5, C6 und C12, die der Gesteinskörnung zugeordnet wurden (Unterbestimmung Zementgehalt) (grün umrandet),
- die säureunlöslichen Puzzolananteile der Zemente in den Betonen C13 bis C20 die der Gesteinskörnung zugeordnet wurden (Unterbestimmung Zementgehalt) (orange umrandet),
- die säurelöslichen Anteile der basaltischen Gesteinskörnung in den Betonen C20 und C21, die dem Zement zugeordnet wurden (Überbestimmung Zementgehalt) (rot umrandet).

Die Ergebnisse in **Bild 6-14** zeigen, dass die in Form von Erwartungswerten „vorhergesagten“ Zementgehalte und die experimentell ermittelten Zementgehalte relativ gut übereinstimmen. Die Abweichungen der experimentellen Ergebnisse von den Erwartungswerten können durch die experimentellen Ungenauigkeiten und ggf. weitere systematische Fehler erklärt werden, die nicht in die Berechnung der Erwartungswerte eingegangen sind.

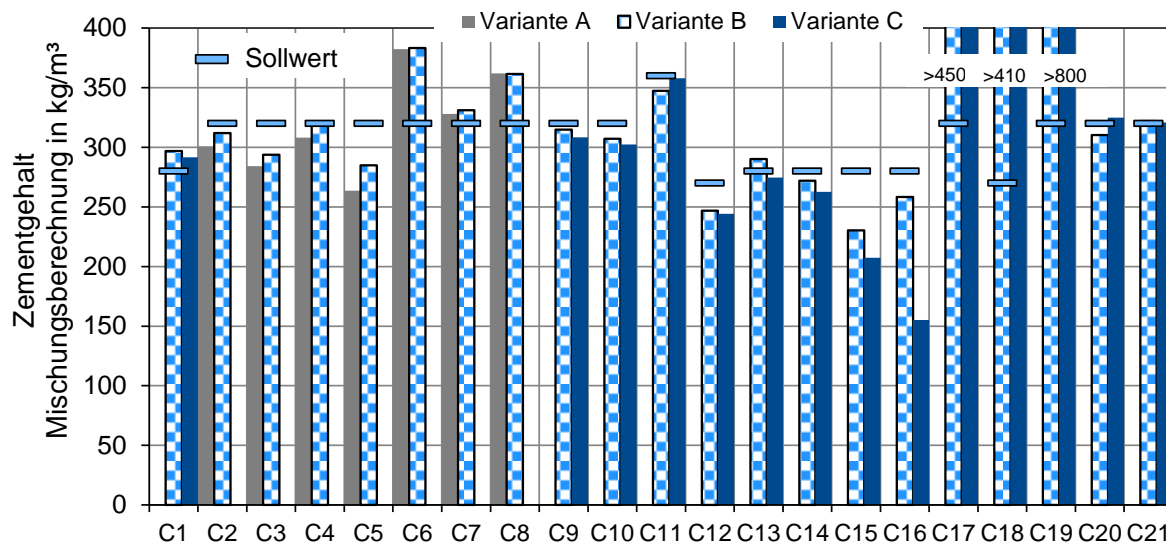


**Bild 6-14** Abweichung der experimentell ermittelten Zementgehalte nach DIN 52170-2 von den erwarteten Ergebnissen für den Zementgehalt in  $\text{kg/m}^3$

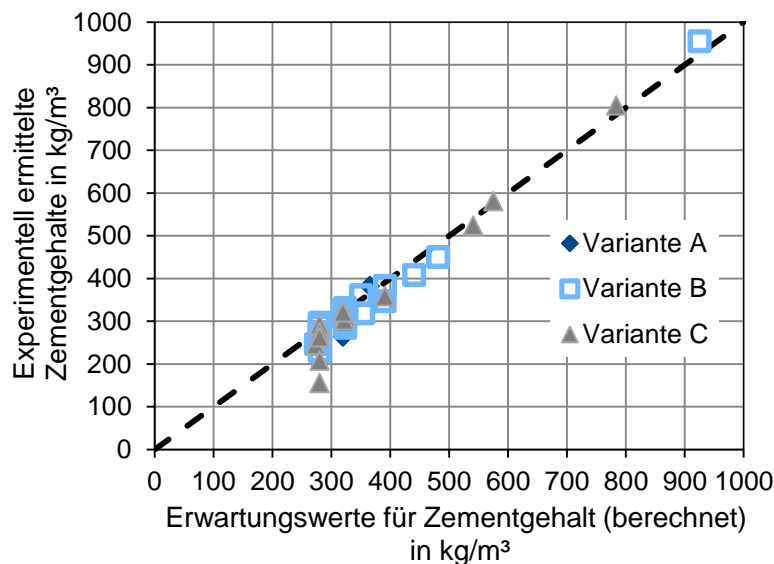
Die Ergebnisse in **Bild 6-13** und **Bild 6-14** zeigen zudem, dass sich die Varianten A, B und C nicht systematisch und signifikant voneinander unterscheiden.

### 6.2.5 Ergebnisse nach drei Varianten von DIN 52170-4

Stehen die Ausgangsstoffe des Betons vollständig oder teilweise zur Verfügung, so kann der Zementgehalt gemäß DIN 52170-4 ermittelt werden. Hierzu wurden die unlöslichen Rückstände nach den zuvor beschriebenen Varianten A, B und C verwendet. Zusätzlich wurden die unlöslichen Rückstände, das Glühbeständige und der Calciumgehalt der Zemente und Gesteinskörnungen in DIN 52170-4 berücksichtigt. Wie in Abschnitt 2.1.1.4 beschrieben kamen unterschiedliche Formeln, je nach  $\text{CO}_2$ -Gehalt des Betons, zur Anwendung. **Bild 6-15** zeigt, dass bei vielen Betonen bessere Ergebnisse resultierten als nach DIN 52170-2, da, je nach Formel, weniger oder keine Annahmewerte aus DIN 52170-2 verwendet werden mussten. Es wird jedoch auch deutlich, dass bei den Betonen C17-C19 massive Fehlbestimmungen vorlagen. **Bild 6-16** zeigt, dass die Ergebnisse nach DIN 52170-4 weitgehend den erwarteten Ergebnissen entsprachen und die Fehlbestimmungen demnach systematische Fehler sind. Ursächlich hierfür ist die bereits in Abschnitt 2.1.1.5 diskutierte ungünstige Kombination einer salzsäurelöslichen Gesteinskörnung (Kalksteinsplitt) mit teilweise salzsäureunlöslichen Zementen (mit getempertem Ton oder Trass). Die Ergebnisse zeigen zudem, dass das Konzept der Erwartungswerte aus Abschnitt 5.14 zutreffend ist und eine gute Vorhersage systematischer Fehler ermöglicht.



**Bild 6-15** Bestimmung des Zementgehaltes nach oder in Anlehnung an DIN 52170-4 (Variante A: DIN 52170-4; Variante B: UR in  $\text{HNO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; Variante C: Optimiertes Verfahren)



**Bild 6-16** Abweichung der experimentell ermittelten Zementgehalte nach DIN 52170-4 von den erwarteten Ergebnissen für den Zementgehalt in  $\text{kg/m}^3$

## 6.3 Bildanalytische Bestimmung des Zementgehaltes

### 6.3.1 Messbedingungen

Um optimale Betriebsparameter der  $\mu$ -RFA bezüglich der Auflösung und des Ergebnisses zu erhalten, wurden Versuche mit unterschiedlichen Auflösungen (Schrittweite im Mapping), Messzeiten pro Pixel und der Durchführung von einem oder zwei Messdurchläufen durchgeführt. Hierbei wurde versucht, ein bestmögliches Ergebnis bei möglichst kurzer Gesamtmesszeit zu erreichen. Dazu wurden 6 verschiedene Kombinationen aus Messbedingungen festgelegt und die gleiche Probe nacheinander mit diesen

Bedingungen analysiert. Die verschiedenen Messbedingungen sind in **Tabelle 6-3** aufgeführt. Die Schrittweite beschreibt den Abstand zwischen den einzelnen Messpunkten und damit die Auflösung des Mappings. Die Messdauer/Pixel beschreibt die Analysenzeit pro Messpunkt. Bei einer Anzahl an Messdurchläufen >1 wurde die Messfläche mehrfach abgerastert und die Intensität der Messdurchläufe miteinander verrechnet.

**Tabelle 6-3** Varianten zur Optimierung der Messbedingungen an der  $\mu$ -RFA

Variante	Schrittweite [ $\mu\text{m}$ ]	Messdauer/Pixel [ms]	Messdurchläufe
1	15	2	1
2	25	2	1
3	25	2	2
4	25	5	1
5	50	5	1
6	50	5	2

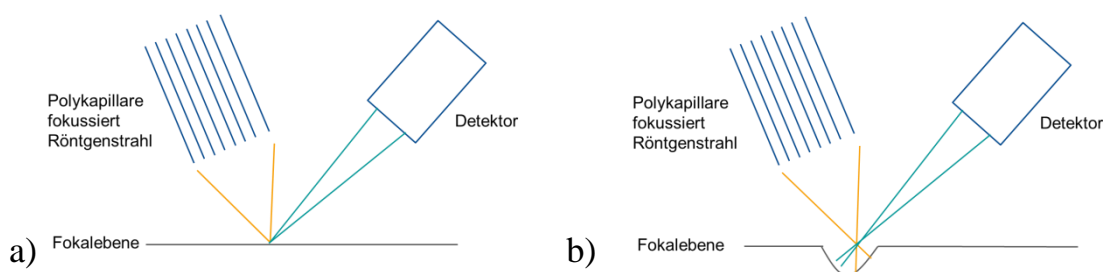
Die Auswertung der Ergebnisse zeigte zum einen, dass sich die gewählten Bedingungen bei Elementen mit höheren Ordnungszahlen oder höheren Konzentrationen (z. B. Calcium) nur gering auswirkten. Bei Elementen mit niedrigeren Ordnungszahlen und/oder niedrigeren Konzentrationen verbesserte sich durch längere Messzeiten oder einen zweiten Messdurchlauf, wie zu erwarten war, das Signal-Rausch-Verhältnis und damit die Qualität des Mappings. Um eine Fläche von  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  mit der größten hier dargestellten Auflösung (niedrigsten Schrittweite) mit einer Messdauer/Pixel von 2 ms und einem Messdurchlauf zu messen, wären mehr als 24 Stunden reine Messzeit notwendig, da insgesamt über 44 Mio. Röntgenfluoreszenzspektren aufgenommen werden müssten. Daher wurden die Testmessungen in den höheren Auflösungen teilweise an etwas kleineren Flächen durchgeführt.

Zemente und Gesteinskörnungen unterscheiden sich in der Regel ausreichend deutlich bei den Gehalten der Hauptelemente wie z. B. Calcium, Silicium und Eisen. Bei der Auswahl der Messbedingungen für die weiteren Versuche wurden daher diejenigen Bedingungen gewählt, bei denen diese Elemente eine ausreichende Röntgenfluoreszenzintensität zeigten. Da bei diesen Elemente bereits mit Schrittweiten von  $50 \mu\text{m}$  gute Ergebnisse erzielt werden konnten, dadurch die Gesamtmesszeit akzeptabel war und größere Flächen analysiert werden konnten, wurde Variante 5 aus **Tabelle 6-3** für die Analyse der Betonquerschnitte eingesetzt. Zu Beginn wurden je zwei Flächen von rd.  $100 \text{ cm}^2$  pro Beton analysiert (Beton C2 bis C8 sowie C13 bis C16). Im Laufe der Arbeit stellte sich jedoch heraus, dass bei einem Größtkorn von 16 mm eine größere Anzahl an Flächen empfehlenswert oder notwendig ist, um lokale Inhomogenität des Betons auszugleichen. Daher wurden bei den Betonen C9 bis C12 und C17 bis C21 je drei Flächen von rd.  $100 \text{ cm}^2$  analysiert. Der Beton C1 wurde nicht bildanalytisch untersucht, da diese Kombination aus Zement- und Gesteinskörnungsart durch die Betone C2 und C3 analysiert wurde.

### 6.3.2 Bestimmung des Porenanteils

Als Teil der Betoncharakterisierung wurde neben einer quantitativen Erfassung der Gesteinskörnung und der Matrix auch versucht, den Porenanteil zu erfassen. Dies ist notwendig, da die Ergebnisse bezüglich des Zement- oder Bindemittelanteils ohne eine korrekte Zuordnung der Flächen zu der Gesteinskörnung, der Bindemittelmatrix und den Poren fehlerhaft sind. Zusätzlich ist der Porenanteil eine betontechnologisch relevante Größe.

Die Betonquerschnitte wurden für die  $\mu$ -RFA in der Probenvorbereitung entsprechend Abschnitt 5.7 planparallel geschliffen, damit die Anregung der Probe immer im Fokus des gebündelten Röntgenstrahles vermessen werden konnte. Die Präparation sollte so einfach wie möglich gehalten werden, um den Aufwand bei einer künftigen Anwendung des Verfahrens zu minimieren. Daher wurde im ersten Schritt (bei den Betonen C2 bis C8) auf weitere Präparationen verzichtet. In einer ersten Annahme wurde der Porenanteil durch eine Überlagerung verschiedener Mappings angenähert. Die Poren entsprachen dem Flächenanteil, an dem kein Element eine signifikante Röntgenfluoreszenzintensität zeigte. Dies kann in **Bild 6-19** nachvollzogen werden, in dem eine Überlagerung der Element-Mappings von Calcium, Silicium, Eisen und Kalium gezeigt ist, die schwarze Löcher aufweist (keine oder sehr geringe Röntgenfluoreszenzintensität bei diesen Elementen). Ein Vergleich mit einem Foto des Betonquerschnittes in **Bild 6-19** zeigt, dass es sich um Poren des Betons handelt. Dieser Vergleich zeigt aber auch, dass die Poren nicht vollständig, sondern nur teilweise richtig erkannt wurden. Dies lässt sich daran erkennen, dass ein Teil der Pore schwarz erscheint (kein Signal) und ein Teil der Pore Calcium enthält (grün; Calcium aus Zementstein in der Pore). Ursächlich für diese Art Abschattungseffekt ist, dass der Röntgenstrahl in Poren nicht in der fokalen Ebene auf den Beton trifft. Hierdurch ist einerseits die Anregungsenergie geringer, da sich diese auf eine größere Fläche verteilt und zudem führt die Messgeometrie dazu, dass nicht die gesamte Fluoreszenzstrahlung von dem Detektor erfasst werden kann. Dies ist schematisch in **Bild 6-17** gezeigt. Da Poren meist von Zementstein umgeben sind, führt eine unvollständige Erfassung der Poren zu einer Überbestimmung des Zementsteinanteils.

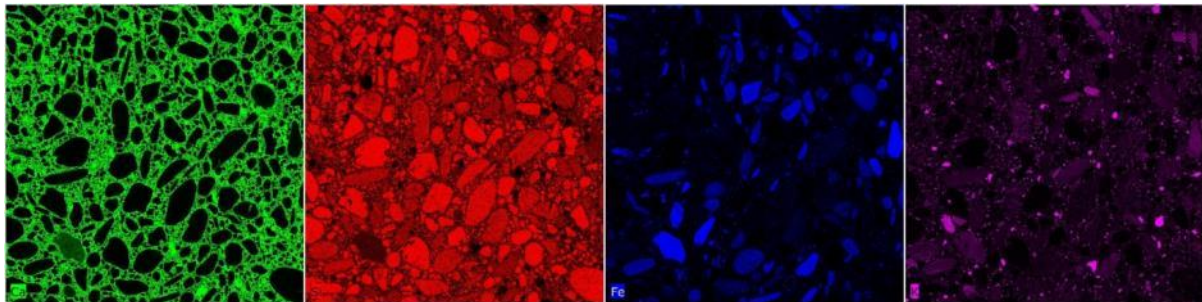


**Bild 6-17** Effekt von Poren bei der Messung mittels  $\mu$ -RFA: Schematische Darstellung der Messung a) innerhalb oder b) außerhalb des fokussierten Röntgenstrahls

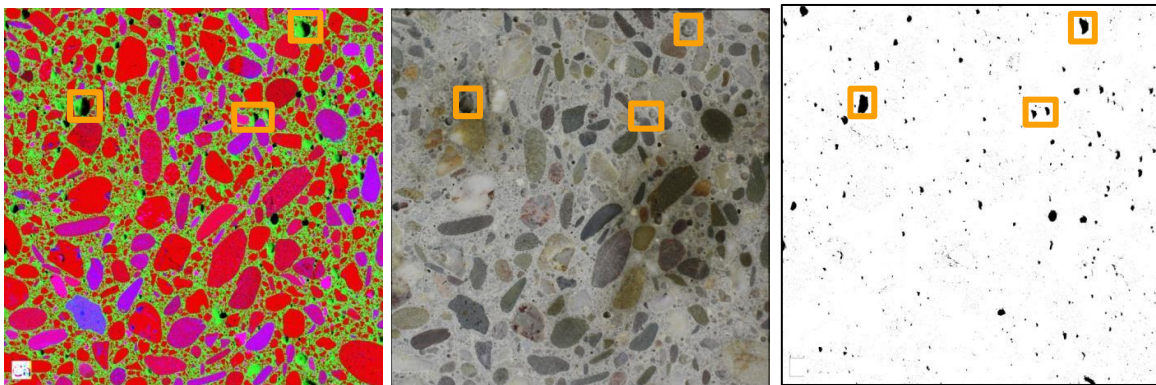
Ein Beispiel der Vorgehensweise bei der Bestimmung der Poren ist in **Bild 6-18** und **Bild 6-19** gezeigt. Zunächst wurden die Mappings charakteristischer Elemente (hier Calci-



um, Silicium, Eisen und Kalium) überlagert, um Poren zu identifizieren. Vor der Quantifizierung der Poren wurde das resultierende überlagerte Mapping in den  $L^*a^*b^*$ -Farbraum umgerechnet und das Helligkeitsbild ( $L^*$ ) über einen Thresholding-Algorithmus „MaxEntropy“ [Sac 2004] segmentiert.



**Bild 6-18** Element-Mappings der Elemente Calcium, Silicium, Eisen und Kalium (von links nach rechts) von Beton C2 (erster Querschnitt)



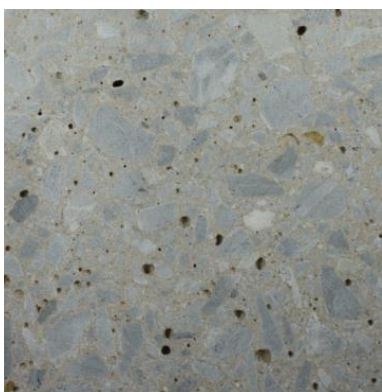
**Bild 6-19** Überlagerung der Element-Mappings von Calcium, Silicium, Eisen, Kalium (links), und Foto des Betonquerschnitts (mittig) und segmentierte Luftporen von Beton C2 jeweils mit vereinzelter Markierung von Poren

Anschließend wurde der Flächenanteil der Poren ermittelt und gemäß dem Delesse Prinzip [Del 1847] mit dem Volumenanteil gleichgesetzt. Das Delesse Prinzip geht von einer homogenen, isotropen Verteilung von Körpern aus, die für Luftporen in Beton in guter Näherung angenommen werden kann. Eine Berechnung des Porenvolumens über die Annahme einer Kugelform wäre nur dann möglich, wenn zusätzlich zu dem gesamten Porenflächenanteil auch die Radien der einzelnen Poren ermittelt würden. Das daraus ermittelte Volumen würde den tatsächlichen Porengehalt jedoch unterschätzen, da der tatsächliche Radius einer Pore nur dann ermittelt werden kann, wenn die Pore exakt in der Mitte durchgeschnitten wurde. Wurde die Pore nicht exakt halbiert, ist der Radius des Querschnittes, bei Annahme einer Kugelform, zwingend kleiner als der tatsächliche Radius der Pore. Da der Radius in dritter Potenz in die Berechnung des Volumens eingeht, würde sich dies in einer deutlichen Unterbestimmung des Porenvolumens bemerkbar machen. Um eine solche systematische Unterbestimmung zu vermeiden und die Auswertung zu vereinfachen, wurde daher das Delesse-Prinzip für den Porenanteil im Beton angewendet. Die mit diesem Verfahren ermittelten Porengehalte lagen bei den Betonen C2 bis C8 zwischen rd. 0,5 Vol.-% und 1,6 Vol.-%. Bei der Interpretation

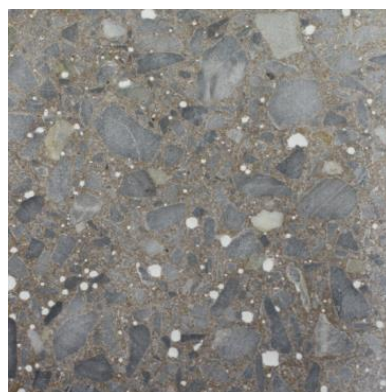
dieser Werte muss jedoch beachtet werden, dass es sich hierbei um die Summe verschiedener Porenarten (inklusive Verdichtungs-poren) handelt und insbesondere sehr feine Poren mit dieser Methodik nicht oder nicht vollständig erfasst wurden.

Da eine falsche Zuordnung von Poren zu der Bindemittelmatrix zu einer Verfälschung des Ergebnisses führt, wurden die Poren der folgenden Betone C9 bis C21 mit einem Röntgenstrahlen absorbierenden Stoff verfüllt. Hierzu wurden einerseits Bariumsulfatpulver ( $\text{BaSO}_4$ ) oder Zinkoxidpulver ( $\text{ZnO}$ ) eingesetzt, die in Betonbestandteilen i. d. R. nur in sehr geringen Konzentrationen vorkommen, relativ hohe Röntgenfluoreszenz zeigen und durch ihre weiße Farbe auf Betonscheiben gut sichtbar sind. Der letzte Punkt spielt bei der Präparation der Scheiben eine entscheidende Rolle. Durch die große Absorption der Elemente Barium oder Zink würde selbst ein dünner Film auf der Oberfläche einer Betonscheibe und außerhalb einer Pore, eine Verschlechterung der Element-Mappings anderer Elemente verursachen.

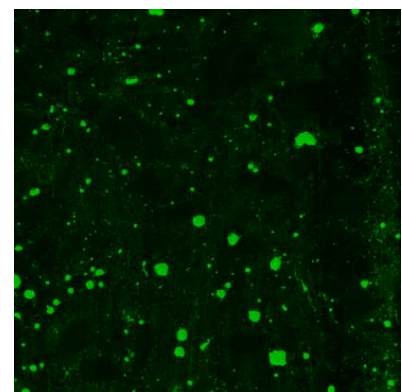
Praktisch wurde das Bariumsulfat- oder Zinkoxidpulver zunächst mit einem dünnen Spachtel auf den Betonquerschnitt und in die Poren eingebracht. Bei großen oder tiefen Poren wurde es zusätzlich mit einem kleinen Gummistopfen oder einem Magnesiastäbchen in den Poren verdichtet. Dies war notwendig, damit sich das feine Pulver während des Transportes der Proben nicht auf den so präparierten Scheiben verteilt. Anschließend wurden die Scheiben abwechselnd mit einem trockenen und leicht feuchten Tuch abgewischt, um auf den Oberflächen haftendes Bariumsulfat oder Zinkoxid zu entfernen. Hierbei wurde darauf geachtet, dass kein Bariumsulfat oder Zinkoxid aus den Poren entfernt wurde. Ein Beispiel für die Füllung der Poren ist in **Bild 6-20** und **Bild 6-21** gezeigt. Die etwas dunklere Farbe in **Bild 6-21** resultiert daraus, dass die Oberfläche zum Zeitpunkt des Fotos noch leicht feucht war. **Bild 6-22** zeigt das zugehörige Barium-Mapping für diesen Querschnitt.



**Bild 6-20** Foto von Beton C18 ohne Porenfüllung; Kantenlänge 10 cm



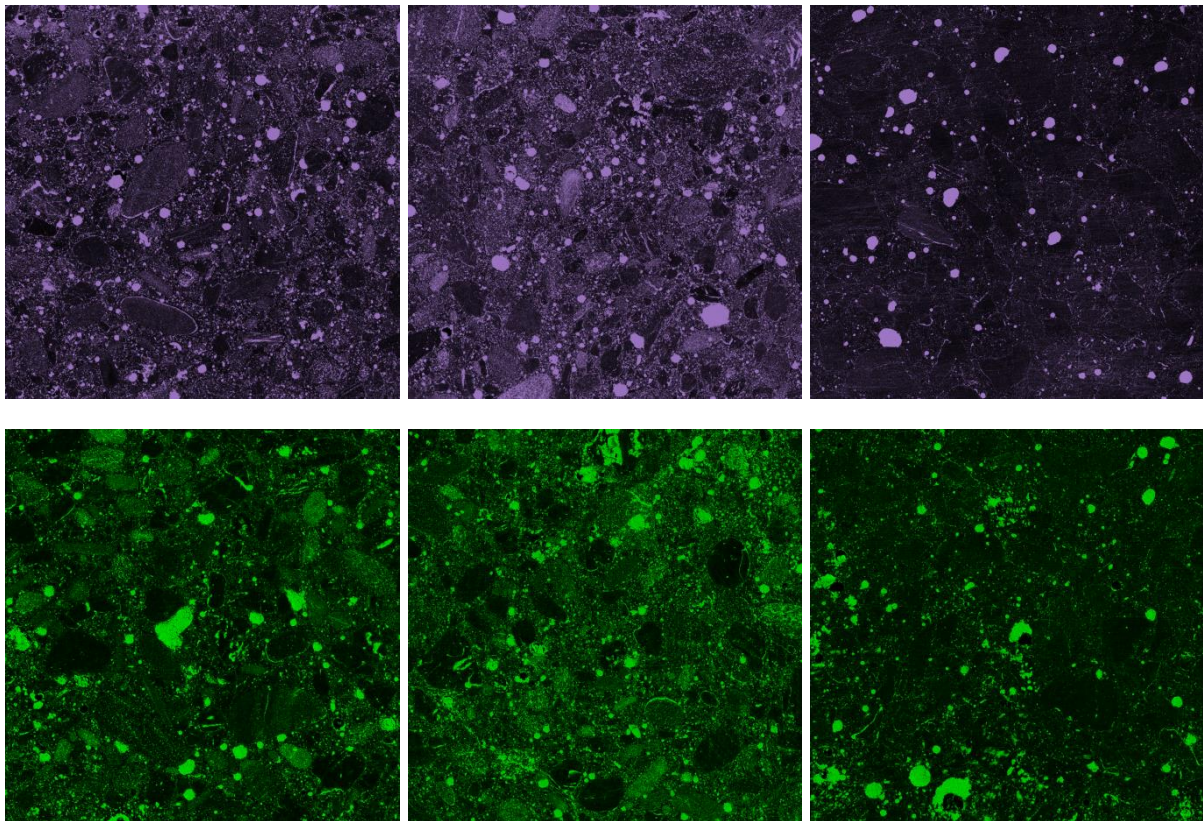
**Bild 6-21** Foto von Beton C18 mit Porenfüllung mit  $\text{BaSO}_4$ ; Kantenlänge 10 cm



**Bild 6-22** Barium-Mapping von **Bild 6-21** (Beton C18 mit Porenfüllung mit  $\text{BaSO}_4$ ); Kantenlänge 10 cm



Die Ergebnisse mit Bariumsulfat und Zinkoxid konnten als gleichwertig angesehen werden (vgl. **Bild 6-23**). Bei der Handhabung war Bariumsulfat jedoch vorteilhafter, weshalb für spätere Versuche die Verwendung von Bariumsulfat festgelegt wurde.



**Bild 6-23** Mappings von 6 Betonscheiben, deren Poren mit Zinkoxid (oben) oder mit Bariumsulfat (unten) gefüllt wurden

Die Ergebnisse in **Bild 6-22** zeigen, dass Poren durch die Füllung mit Bariumsulfat (oder Zinkoxid) deutlich besser sichtbar und damit quantifizierbar gemacht werden konnten. Auf den zweiten Blick lässt sich über das gesamte Mapping (besonders sichtbar am rechten Rand von **Bild 6-22**) ein Bariumuntergrund feststellen. Dieser resultiert aus der Präparation der Betonscheibe mit dem Bariumsulfatpulver und konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig vermieden werden. Insbesondere bei den Betonen mit Kalksteinsplitt als Gesteinskörnung, bei denen die Matrix und die Gesteinskörnung insgesamt relativ hell waren, war ein leichter Bariumsulfatfilm schwerer erkennbar und damit nicht vollständig vermeidbar. Element-Mappings anderer Elemente wurden durch diesen Film teilweise verschlechtert, da das Bariumsulfat Röntgenstrahlung absorbierte und darunter liegende Elemente weniger angeregt wurden.

Der bereits diskutierte Untergrund und teilweise vorhandenes Barium in einzelnen Gesteinskörnern störte in einigen Fällen eine genaue Bestimmung des Porenanteils bei direkter Verwendung des Barium-Mappings. Daher wurde, wie ohne Bariumsulfat, eine Überlagerung charakteristischer Elemente (meist Calcium, Silicium, Eisen und Kalium) vorgenommen und der Flächenanteil quantifiziert, an dem diese Elemente nicht vorlagen. Ein möglicherweise vorhandener Bariumsulfatfilm oder Barium in Gesteinskör-

nungen hatte dann keinen Einfluss auf das Ergebnis, da ein Bariumsulfatfilm die Röntgenfluoreszenzintensität anderer Elemente zwar abschwächen, aber nicht vollständig auslöschen konnte. Gesteinskörner, die Barium enthielten, waren bei dieser Vorgehensweise unproblematisch, da die Körner neben Barium auch andere charakteristische Hauptelemente aufwiesen. Der Vorteil gegenüber Messungen ohne Porenfüllung war, dass die Messung immer in der fokalen Ebene durchgeführt wurde und Poren durch die Absorption des Bariums zuverlässig ermittelt werden konnten.

Sollte das Verfahren auf Strahlenschutzbetone angewendet werden, denen ggf. Bariumsulfat als Strahlungsabsorber zugesetzt wurde, müsste auf ein anderes Mittel zur Füllung der Poren zurückgegriffen werden (z. B. Zinkoxid).

Die mit dieser Methode ermittelten Porengehalte lagen zwischen rd. 1,4 Vol.-% und rd. 3,9 Vol.-% (im Mittel bei rd. 2,4 Vol.-%). Bei der Interpretation dieser Werte muss jedoch auch beachtet werden, dass es sich hierbei um die Summe verschiedener Porenarten (inklusive Verdichtungsporen) handelt und insbesondere sehr feine Poren mit dieser Methodik ggf. nicht vollständig erfasst wurden.

### **6.3.3 Bestimmung der Flächenanteile der Betonbestandteile**

Die Element-Mappings wurden wie in Abschnitt 6.3.1 beschrieben aufgenommen. Die Element-Mappings wurden als Bilddateien zur Verfügung gestellt und bildanalytisch ausgewertet. Der Porenanteil der Betone wurde wie in Abschnitt 6.3.2 beschrieben ermittelt. Bei den Betonen C2 bis C8 wurden Flächen von 2 x 100 cm<sup>2</sup> ohne eine Porenfüllung analysiert und werden in den nachfolgenden Grafiken als „Bildanalyse vor Porenfüllung“ bezeichnet. Die Betone C3, C5 und C7 wurden sowohl mit als auch ohne Porenfüllung analysiert, allerdings an verschiedenen Betonscheiben. Bei den Proben C9 bis C21 wurden alle Betonscheiben je Beton mit der zuvor beschriebenen Porenfüllung mit Bariumsulfat präpariert. Die Analysen mit Porenfüllung werden nachfolgend als „Bildanalyse nach Optimierung“ bezeichnet.

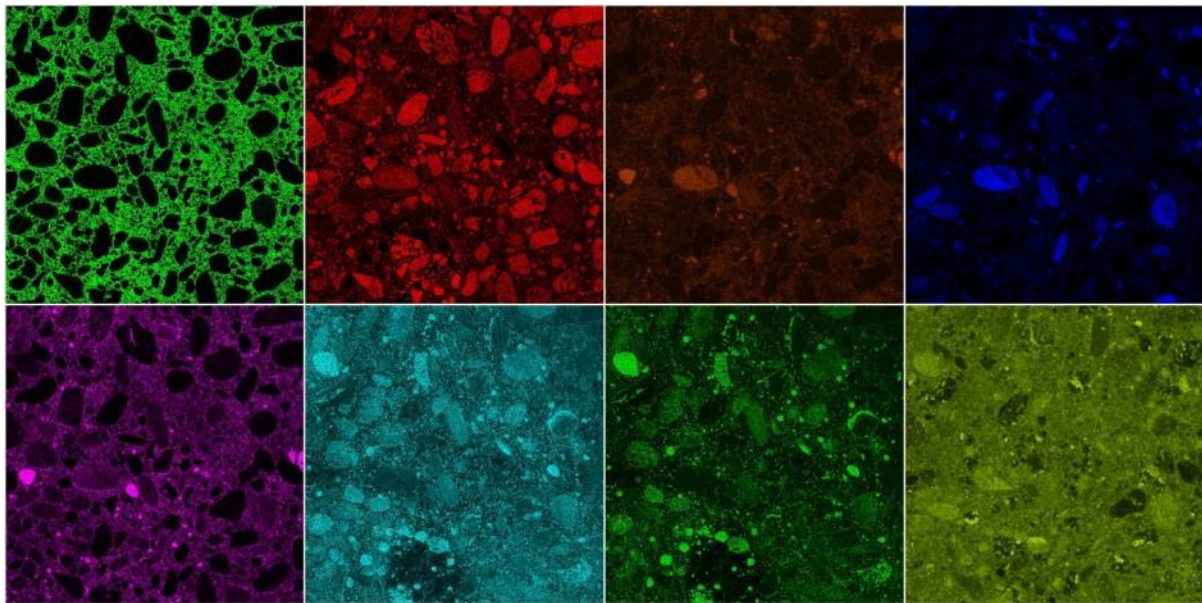
Die Element-Mappings wurden je Element als Bilder (Bitmap-Dateien) im RGB-Farbraum dargestellt. Die maximale gemessene Intensität wurde mit dem maximalen Helligkeitswert der jeweiligen Farbe dargestellt und die minimale Intensität mit der geringsten Helligkeit (schwarz). Demnach erfolgten die Darstellungen „relativ“ zu den gemessenen Intensitäten.

#### **6.3.3.1 Bildanalytische Auswertungen**

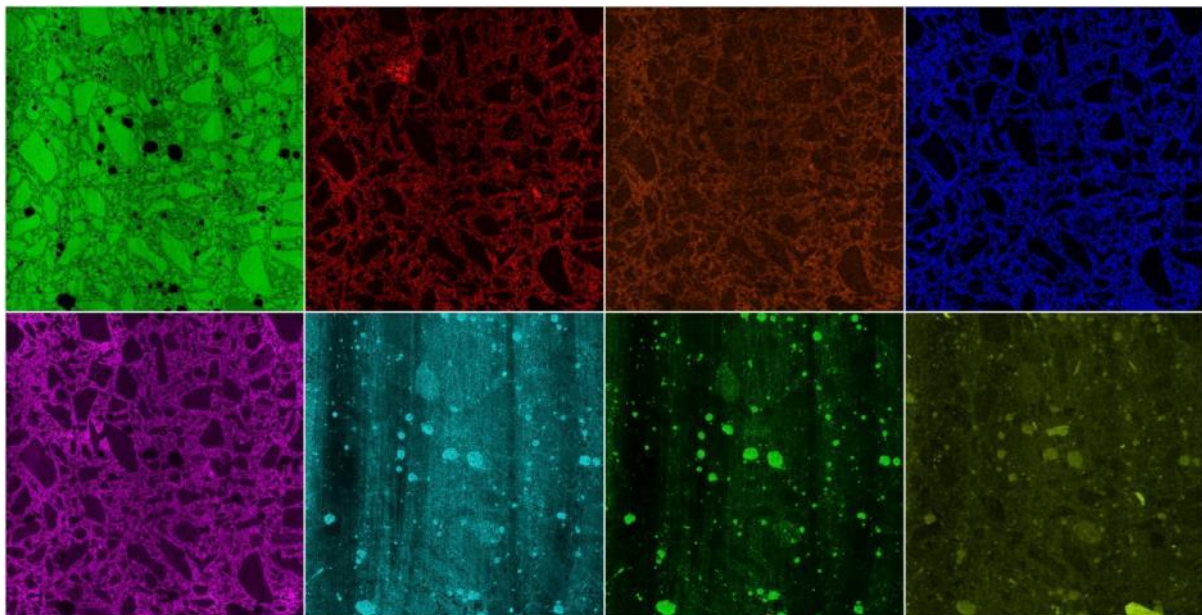
Für die bildanalytische Auswertung wurden zunächst Mappings der verschiedenen Betone auf charakteristische Elemente für den Zementstein und die Gesteinskörnung untersucht. Vorteilhaft war, wenn der Konzentrationsunterschied eines Elements im Zementstein und der Gesteinskörnung relativ groß war und das Element eine hohe Röntgenfluoreszenzausbeute aufwies (schwere Elemente). Nachfolgend sind beispielhaft



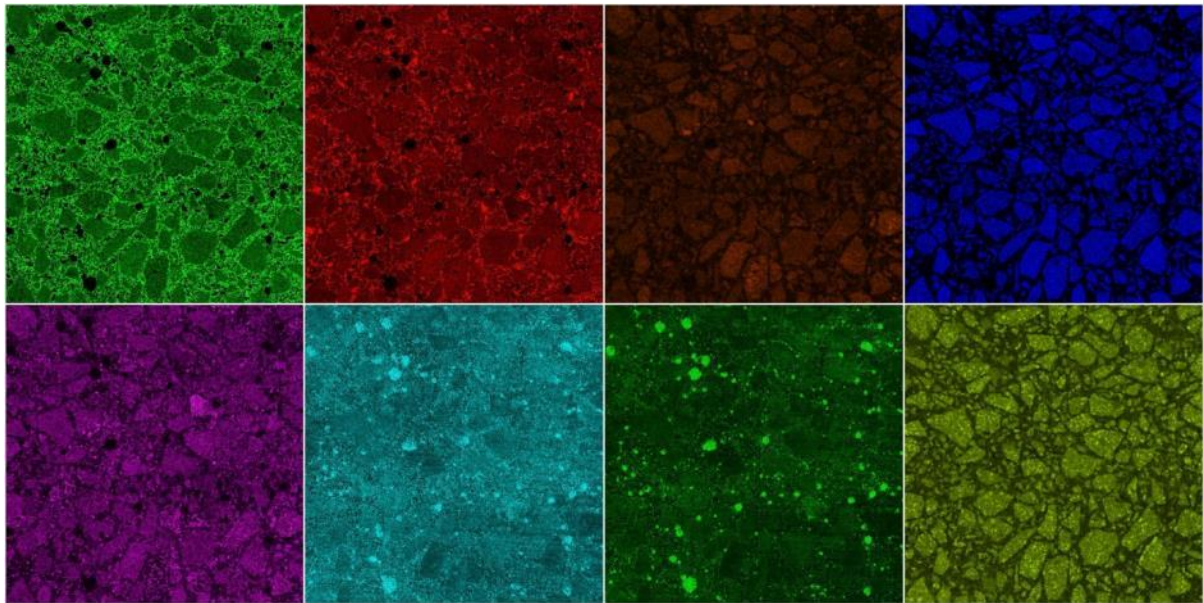
Element-Mappings von Betonen gezeigt, die die drei verschiedenen Gesteinskörnungen enthielten, die in dieser Arbeit verwendet wurden.



**Bild 6-24** Element-Mappings von Calcium, Silicium, Aluminium, Eisen, Kalium, Schwefel, Barium und Mangan von Beton C9 (von links nach rechts, erster Querschnitt); Gesteinskörnung: Rheinkies



**Bild 6-25** Element-Mappings von Calcium, Silicium, Aluminium, Eisen, Kalium, Schwefel, Barium und Mangan von Beton C17 (von links nach rechts, erster Querschnitt); Gesteinskörnung: Kalksteinsplitt



**Bild 6-26** Element-Mappings von Calcium, Silicium, Aluminium, Eisen, Kalium, Schwefel, Barium und Mangan von Beton C21mm (von links nach rechts, erster Querschnitt); Gesteinskörnung: Basalt1/16mm; Rheinkies sand 0/2

Diese Beispiele verdeutlichen, dass sich die Gesteinskörnungen deutlich in ihrer Zusammensetzung unterscheiden und damit auch der Unterschied bzw. der Kontrast zum Zementstein verschieden stark ausgeprägt war. Somit ergaben sich verschiedene Anforderungen an die Bildanalyse-Algorithmen je nach Gesteinskörnung, sodass unterschiedliche Auswertungen für die drei Gesteinskörnungsarten erarbeitet wurden. Ziel der bildanalytischen Operationen war es, den Kontrast zwischen Zementstein und Gesteinskörnung zu maximieren, um eine gute Segmentierung von Zementstein und Gesteinskörnung zu erreichen. Der Erfolg der bildanalytischen Verfahren wurde einerseits durch Vergleiche der Segmentierungen mit Fotos der Betone erzielt und andererseits durch den Vergleich der segmentierten mit den erwarteten Flächenanteilen. Die Bildanalyse-Operationen und Segmentierungen wurden über die in der Software „ImageJ“ implementierten Bildanalyse- und Schwellwert-Operationen vorgenommen. Dies ermöglicht eine weitgehend anwenderunabhängige Segmentierung. Die sich aus den Versuchen ergebenden Auswerteschritte je Gesteinskörnung sind in **Tabelle 6-4** angegeben.

Der silikatische Rheinkies enthielt kaum Calcium, wohingegen der Zementstein hohe Calciumkonzentrationen aufwies. Die relativ hohe Röntgenfluoreszenzintensität führte zudem zu einem guten Kontrast zwischen beiden Phasen. Daher wurde das Calcium-Mapping als charakteristisches Mapping bei dieser Gesteinskörnung verwendet.

Der Kalksteinsplitt bestand aus relativ reinem Calciumcarbonat (vgl. Anhang **Tabelle A-3**). Hierdurch war die Calciumkonzentration in der Gesteinskörnung ebenfalls hoch. Durch den Wasseranteil, Porosität und teilweise schwerere Elemente (z. B. Eisen) in der Zementsteinmatrix, war die Fluoreszenzintensität von Calcium in der Zementsteinmatrix niedriger als im Kalksteinsplitt, trotz teilweise höherer Calciumkonzentra-

tionen im reinen Zement. Somit konnte auch bei Kalksteinsplitt das Calcium-Mapping verwendet werden, wobei dieses im ersten Schritt mit den Barium-Mapping überlagert wurde (nur bei den Betonen C8 bis C19, bei denen  $\text{BaSO}_4$  als Porenfüllung verwendet wurde). Hierdurch wurden Poren ausgefüllt und eine mögliche Abschwächung im Calcium-Mapping (aufgrund eines  $\text{BaSO}_4$ -Films) durch die an diesen Stellen vorhandene Bariumintensität ausgeglichen. Waren zudem silikatische Körner in dem Splitt enthalten, so mussten diese ggf. separat über das Silicium-Mapping oder ein anderes charakteristisches Element quantifiziert werden.

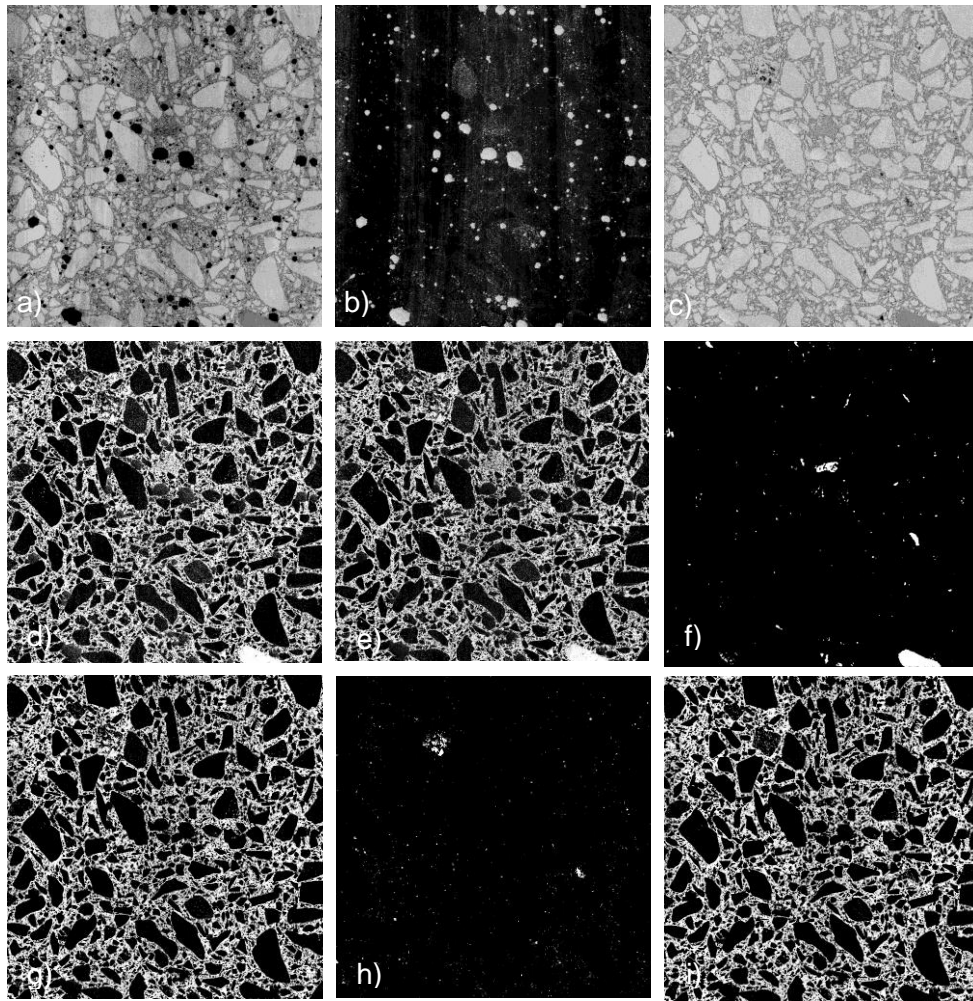
Die basaltische Gesteinskörnung enthielt als Feinfraktion silikatischen Rheinkiessand. In dem hier verwendeten Basalt diente Eisen als charakteristisches Element für die grobe Gesteinskörnung. Um die Feinfraktion zu quantifizieren, wurde das Silicium-Mapping als Grundlage herangezogen und das Calcium- und Eisen-Mapping als charakteristische Elemente für Zementstein und Basalt subtrahiert. Die Luftporenanteile mussten hierbei direkt über das Barium-Mapping ermittelt werden, da die zuvor beschriebene Vorgehensweise nicht zu einer zufriedenstellenden Segmentierung der Luftporen führte.

**Tabelle 6-4** Bildanalytische Schritte bei der Bestimmung der Flächenanteile von Luftporen und Zementstein

Art des Flächenanteils	Charakteristische Elemente	Bildanalytische Schritte
Luftporen (LP)	Calcium (Ca), Silicium (Si), Eisen (Fe), Kalium (K)	a) Mapping in L*a*b Farbraum umwandeln b) Mapping von Ca plus Si plus Fe plus K c) Thresholding ("MaxEntropy" [Sac 2004])
Zementstein neben silikatischer Gesteinskörnung	Calcium (Ca) (Zementstein)	a) Mapping in L*a*b Farbraum umwandeln b) Ca-Mapping (L*) c) Thresholding ("Default" [Rid; Cal 1978])
Zementstein neben Kalksteinsplitt	Calcium (Ca) (Kalkstein)	a) Mapping in L*a*b Farbraum umwandeln b) Mapping von Ca plus Ba c) Thresholding ("Default" [Rid; Cal 1978]) d) Resultierendes Bild minus Luftporen (LP)
	Silicium (Si) (einzelne silikatische Gesteinskörner)	Bei Anwesenheit einzelner silikatischer oder eisenreicher Körnung, muss diese separat/zusätzlich quantifiziert werden  Silikatische Körner neben Kalksteinsplitt:  e) Mapping Si f) Thresholding ("Minimum" [Pre; Men 1966]) g) ggf. Medianfilter
	Mangan (Mn) (einzelne eisenreiche Gesteinskörner)	Eisenreiche Körner (die Mangan als Nebenelement enthalten):  h) Mn-Mapping i) Thresholding ("MaxEntropy" [Sac 2004])
Zementstein neben Basaltischer Gesteinskörnung und silikatischer Feinfraktion	Eisen (Fe) (Grobe basaltische Gesteinskörnung)	Grobe Gesteinskörnung (basaltisch)  a) Fe-Mapping b) Thresholding ("Triangle" [Zac; Rog; Lat 1977])
	Silicium (Si) (Feinfraktion)	Feinfraktion (Rheinkiessand)  c) Mapping von Si minus Ca minus Fe d) Thresholding ("Triangle" [Zac; Rog; Lat 1977])
	Calcium (Ca) (Zementstein)	e) Ergebnis "Grobe Gesteinskörnung" plus Ergebnis "Feinfraktion" minus Ergebnis "Luftporen"

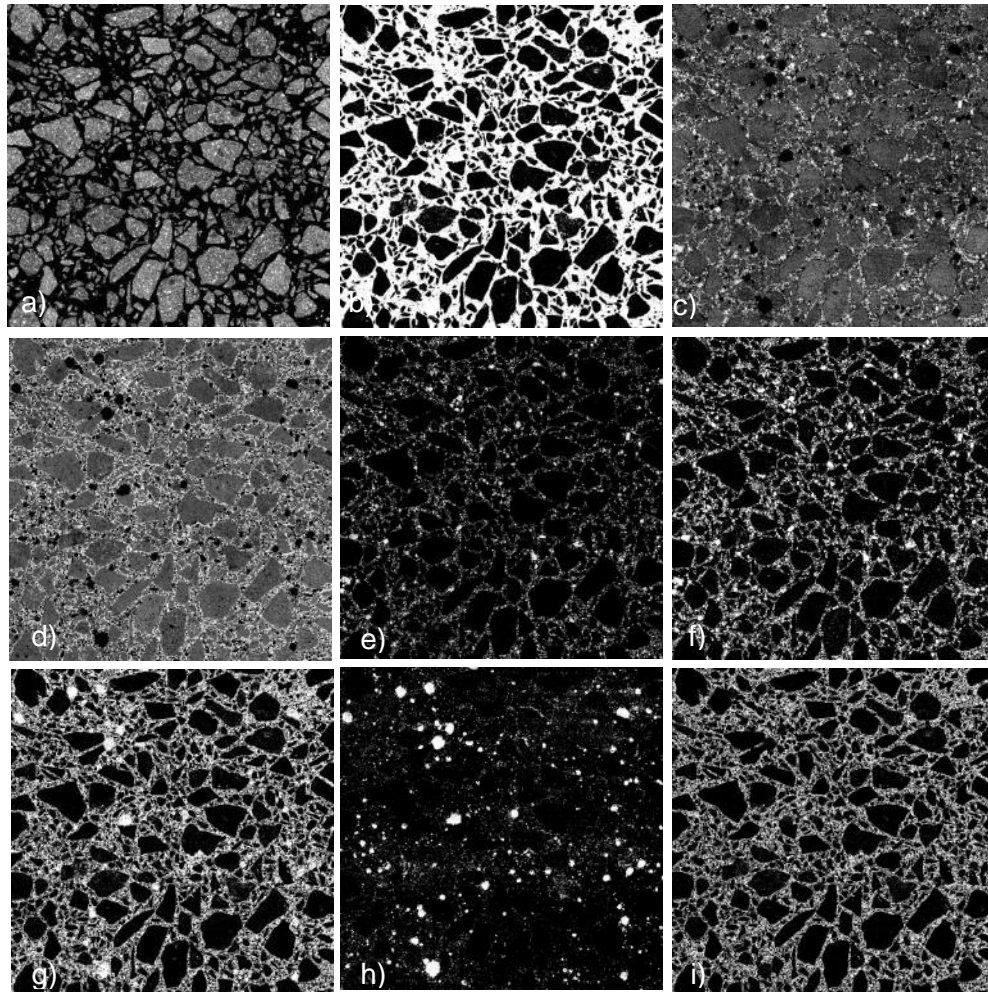
Beispiele für die bildanalytische Auswertung von Betonen mit Kalksteinsplitt oder Basalt sind in **Bild 6-27** und **Bild 6-28** angegeben.





- a) Calcium-Mapping
- b) Barium-Mapping
- c) Ergebnis aus Bilder überlagern: Ca plus Ba
- d) Ergebnis aus Threshold: „Default“
- e) Ergebnis nach Subtraktion von Poren aus Ba-Mapping
- f) Bestimmung eisenreicherer Körnung über Mn-Mapping (Threshold „MaxEntropy“)
- g) Ergebnis nach Subtraktion von eisenreicherer Körnung
- h) Bestimmung siliciumreicherer Körnung über Si-Mapping (Threshold „Minimum“)
- i) Ergebnis nach Subtraktion von siliciumreicherer Körnung und Anwendung Medianfilter

**Bild 6-27** Schematische Bestimmung des Flächenanteils von Zementstein neben Kalksteinsplitt am Beispiel C16



- a) Eisen-Mapping (Fe-Mapping)
- b) Ergebnis aus Threshold: „Triangle“ des Eisen-Mappings
- c) Silicium-Mapping (Si-Mapping)
- d) Calcium-Mapping (Ca-Mapping)
- e) Ergebnis aus Subtraktion: Si-Mapping minus Ca-Mapping minus Fe-Mapping
- f) Bestimmung der Sandfraktion durch Threshold „Triangle“ von e)
- g) Ergebnis nach Überlagerung der feinen und groben Gesteinskörnung (b) und (f)
- h) Luftporen aus Barium-Mapping nach Threshold „MaxEntropy“
- i) Ergebnis nach Subtraktion der Poren

**Bild 6-28** Schematische Bestimmung des Flächenanteils von Zementstein neben basaltischer Körnung am Beispiel C21

### 6.3.3.2 Berechnung der Betonzusammensetzung

Aus den ermittelten Flächenanteilen des Zementsteines wurden die Massenanteile des Zements im Beton angenähert. Bei regelmäßig zufällig und isotrop verteilten Partikeln entspricht der Flächenanteil einer Phase auch dem Volumenanteil (Delesse Prinzip) [Del1847, Rus2000]. Diese Voraussetzung war bei den verwendeten Betonen in guter Näherung erfüllt, da ausreichend große Flächen analysiert wurden und weder eine Entmischung noch eine Vorzugsrichtung der Körnung vorlag. Zur Berechnung des Volumenanteils des trockenen Zementes muss das Volumenverhältnis von Zementstein



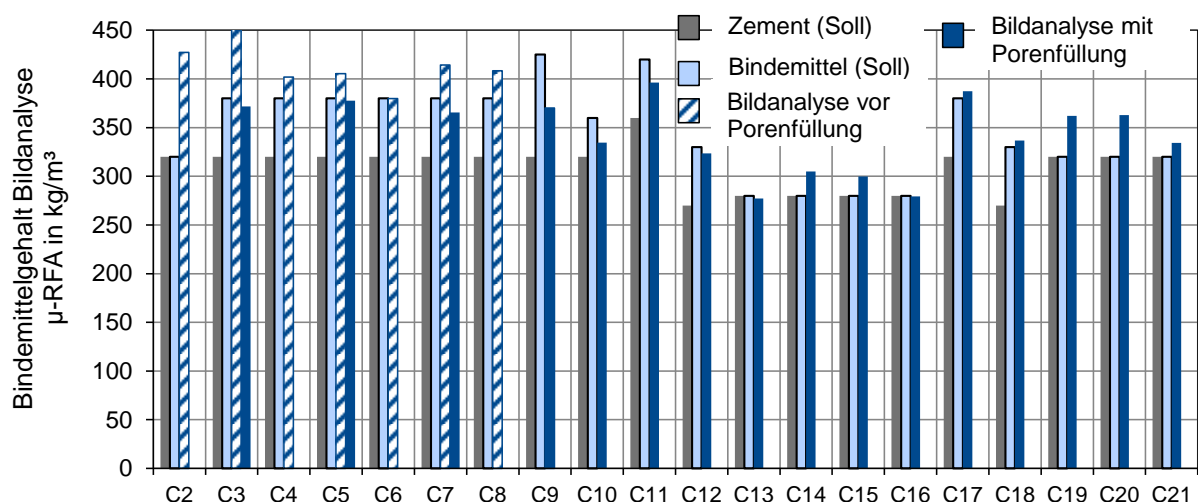
( $V_{Zst}$ ) zu Zement ( $V_Z$ ) bekannt sein. Näherungsweise kann dieses Verhältnis auf Grundlage von Gleichung (6-1) mit Hilfe der Dichte des Zementes ( $\rho_Z$ ), des Wassers ( $\rho_W$ ) und dem w/z-Wert abgeschätzt werden [Lar; Hei 1997]. Eine Herleitung ist in Anhang C angegeben.

$$\frac{V_Z}{V_{Zst}} \approx \frac{1}{1 + \frac{w}{z} * \frac{\rho_Z}{\rho_W}} \quad (6-1)$$

Bei einem w/z-Wert = 0,5 und einer Zementdichte von 3,0 ergibt sich ein Volumenverhältnis  $V_Z/V_{Zst}$  von 0,4. Dieses Volumenverhältnis wurde zunächst für alle Betone angenommen. Das Zementvolumen ergibt sich dann aus dem Zementsteinvolumen multipliziert mit 0,4. Bei dieser Vorgehensweise handelt es sich um eine grobe Abschätzung des Zementvolumens, da zum einen die Dichte des Zements und der w/z-Wert nicht für alle Betone identisch waren und zum anderen, da verschiedene Volumina von z. B. Wasser in verschiedenen Bindungsformen vernachlässigt wurde. Der so ermittelte Volumenanteil des Zements wurde durch Multiplikation mit dessen Dichte in einen Masseanteil umgerechnet.

### 6.3.4 Ergebnisse der bildanalytischen Zementgehaltsbestimmung

Die Ergebnisse der bildanalytischen Betonanalyse sind in **Bild 6-29** dargestellt. Als Vergleichsgrößen sind einerseits der Zement- und andererseits der Bindemittelgehalt dargestellt. Der Bindemittelgehalt umfasst hier die Summe aus Zement und ggf. Flugasche, die als Betonzusatzstoff zugesetzt wurde. Für die Betone C2 bis C8 sind zudem Ergebnisse ohne eine Porenfüllung und einer Gesamtanalysenfläche von 200 cm<sup>2</sup> angegeben.

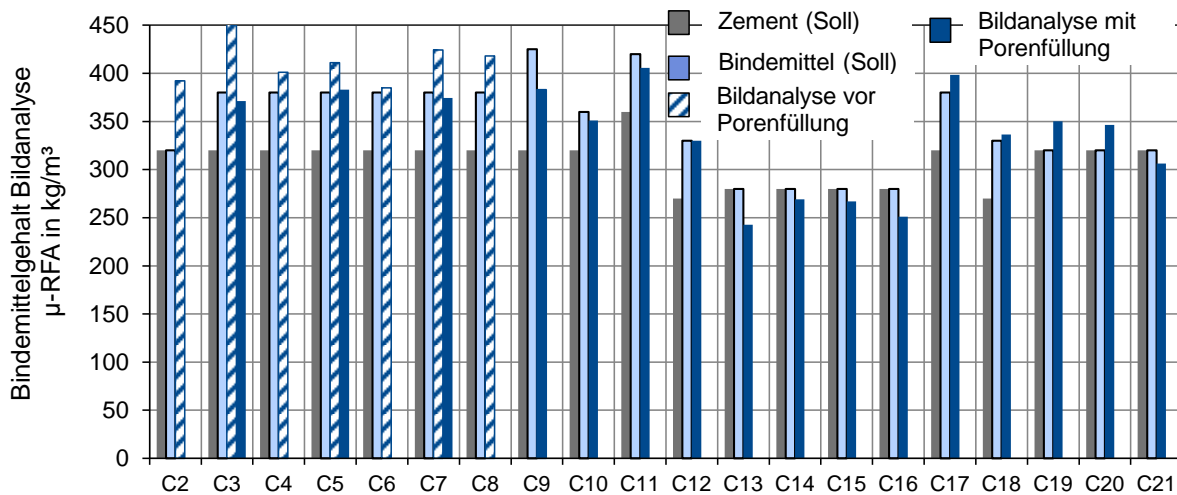


**Bild 6-29** Ergebnisse der bildanalytischen Bindemittelgehaltsbestimmung auf Basis von  $\mu$ -RFA Mappings. Annahme des Volumenverhältnisses Zement/Zementstein = 0,4

Die Ergebnisse zeigen zunächst, dass die Zement- oder Bindemittelgehalte vor der Verwendung von Bariumsulfat zur Porenfüllung systematisch überbestimmt wurden.

Ursache ist, dass die Luftporen nicht vollständig erfasst und unterbestimmt wurden. Da die Luftporen i. d. R. von Zementstein umschlossen sind, führt eine unvollständige Erfassung der Poren zu einer Überbestimmung des Zementsteinanteils. Nach der Anwendung der Porenfüllung konnten die Bindemittelgehalte durch die Bildanalyse wesentlich besser ermittelt werden (vgl. Betone C3, C5 und C7). Die Ergebnisse zeigen zudem, dass bei Betonen, in denen Flugasche als Betonzusatzstoff eingesetzt wurde, tendenziell die Bindemittelgehalte anstelle der Zementgehalte durch die Analyse zugänglich sind. Insbesondere bei den Betonen, die puzzolanhaltige Zemente oder Basalt als Gesteinskörnung enthielten, erzielte das bildanalytische Verfahren wesentlich bessere Ergebnisse als das nasschemische Verfahren nach DIN 52170-2 (vgl. **Bild 6-13**). Das Verfahren weist jedoch auch noch Einschränkungen auf. Bei dem Beton C9 wurde der Bindemittelgehalt noch relativ deutlich um rd.  $55 \text{ kg/m}^3$  unterschätzt, während er bei den Betonen C19 und C20 um rd.  $43 \text{ kg/m}^3$  überbestimmt wurde. Dies entspricht Fehlbestimmungen von rd. 13% bezogen auf den jeweiligen Bindemittelgehalt. Die Standardabweichung der Fehler lag nach der Optimierung der Porenfüllung bei rd.  $\pm 8\%$  des Bindemittelgehaltes.

Eine Ursache für diese Fehler ist die Umrechnung der ermittelten Flächenanteile des Zementsteins bzw. der Bindemittelmatrix in Massenanteile pro  $\text{m}^3$  Beton. Hierbei wurde auf Grundlage von Gleichung (6-1) ein Volumenverhältnis von Zement zu Zementstein von 0,4 aus einem angenommenen w/z-Wert (0,50) und einer Zementdichte ( $3,0 \text{ kg/m}^3$ ) abgeschätzt. Dieses Verhältnis wurde zur Auswertung aller Betone verwendet. Bei Betonen, bei denen die tatsächlichen w/b-Werte (Verhältnis aus Wasser zu Bindemittel) oder die Zement- bzw. Bindemitteldichten deutlich von den Annahmen abwichen, resultierte daraus ein systematischer Fehler. Unter Berücksichtigung der tatsächlichen w/b-Werte und der jeweiligen Dichte des Bindemittels (Zement + ggf. Zusatzstoff) wurde für jeden Beton ein korrigiertes Volumenverhältnis von Bindemittelmatrix/Bindemittel berechnet. Die sich daraus ergebenden Bindemittelgehalte sind in **Bild 6-30** dargestellt. Wie zu erwarten, ergeben sich durch diese Berechnung tendenziell bessere Bindemittelgehalte und zeigen eine Ursache für Abweichungen auf. Die Daten, die zur Berechnung eines genaueren Volumenverhältnisses von Bindemittelmatrix/Bindemittel notwendig wären, sind jedoch in der Praxis häufig nicht verfügbar, da weder das Wasser/Bindemittel-Verhältnis noch die Dichte des jeweiligen Zements oder des Zusatzstoffes genau bekannt sind.



**Bild 6-30** Ergebnisse der bildanalytischen Bindemittelgehaltsbestimmung auf Basis von  $\mu$ -RFA Mappings. Berechnetes Volumenverhältnis Zementstein/Zement gemäß Gleichung (6-1)

Ein Nachteil des Verfahrens ist aktuell, dass verschiedene Bildauswertungen je nach Gesteinsart notwendig sind. In einem weiteren Projekt wird derzeit versucht, eine robustere Auswertung z. B. in Form einer Phasenanalyse zu erhalten. Auch erste Ansätze für selbstlernende Bildanalyse sind inzwischen verfügbar und könnten ggf. eine robustere Analyse ermöglichen. Darüber hinaus wird derzeit untersucht, inwieweit größere Anteile an Gesteinsmehlen in der Gesteinskörnung mit diesem Verfahren erfasst werden können oder wie unterschiedliche w/z-Werte und von Luftporenbildnern eingebrachte Luftporen das Verfahren beeinflussen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen könnten weitere Hinweise zu möglichen Einflüssen auf das Ergebnis und der Genauigkeit des Verfahrens geben.

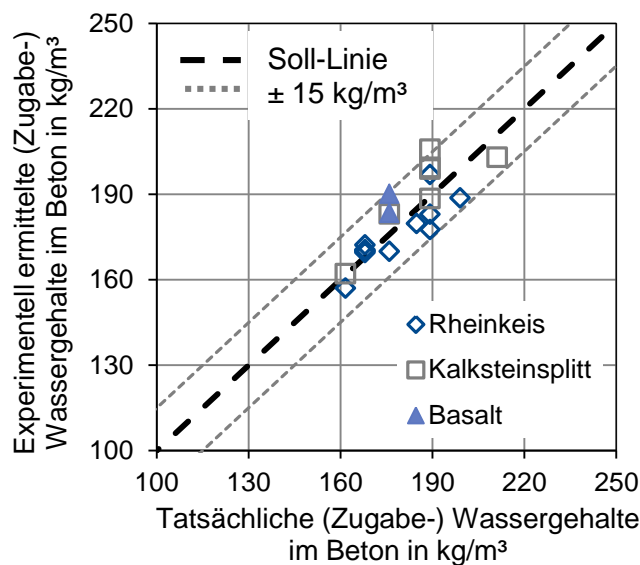
Im Fall von äußeren Angriffen des Betons kann es zur Ab- oder Anreicherung von Elementen an der Oberfläche eines Betons kommen. In diesem Fall kann ein bildgebendes Verfahren, wie die  $\mu$ -RFA, einerseits Hinweise auf das Maß des Angriffes durch die Auswertung eines Gradienten geben. Andererseits wird die Betonzusammensetzung in dem Bereich verändert. Aussagen zur ursprünglichen Betonzusammensetzung können dann lediglich im Kernbeton abgeleitet werden.

Vorteile des Verfahrens sind im Wesentlichen die breite Anwendbarkeit auf Betone unterschiedlichster Zusammensetzung der Gesteinskörnungen und Zementarten, die Unabhängigkeit von Rückstellproben und dass ggf. äußere Angriffe auf den Beton (z. B. Chlorid oder Sulfat) bei der Zementgehaltsbestimmung erkannt werden können.

## 6.4 Bestimmung des Wassergehaltes (Zugabewasser) von Betonen

Die Bestimmung des Wassergehaltes der Betone erfolgte gemäß Abschnitt 5.11 nach einem Trocknungs-Sättigungsverfahren. Da alle Gesteinskörnungen vor der Betonher-

stellung im Ofen bei 60°C getrocknet wurden, entsprach die Zugabewassermenge dem Wassergehalt der Betone. Die Ergebnisse der Analysen sind in **Bild 6-31** dargestellt.



**Bild 6-31** Experimentell ermittelte Wassergehalte der Betone in kg/m³

Bei allen in dieser Arbeit untersuchten Betonen lag der Fehler der Wassergehaltsbestimmung  $<17 \text{ kg/m}^3$ , die Standardabweichung der Fehler betrug  $\pm 4,3 \text{ kg/m}^3$ . Dies entspricht einer relativen Standardabweichung von  $\pm 2,3\%$  bezogen auf den jeweiligen tatsächlichen Wassergehalt.

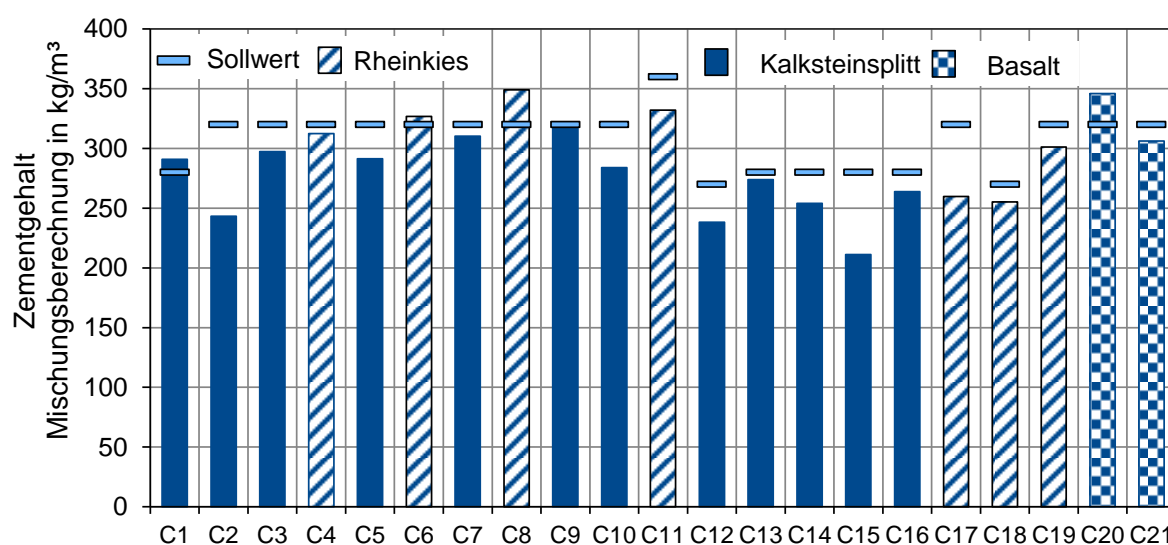
Wie bereits in [Dor 1997], [Ste; Här 2003] ausgeführt, ist das Verfahren nur auf Betone anwendbar, die keine deutlich erhöhten Anteile an Verdichtungs-poren oder deren Gesteinskörnung keine signifikante Kernfeuchte aufweisen. Noch nicht veröffentlichte Ergebnisse aus IGF 19475 N [VDZ 2020] bestätigen diese Einschränkungen, zeigen aber auch, dass künstlich durch Luftporenbildner eingebrachte Luftporengehalte von rd. 3 - 7 Vol.-% die Wassergehaltsbestimmung nicht maßgeblich verfälschen.

Während die Bestimmung des Gesamtwassergehaltes mit diesem Verfahren interessant erscheint, ist die Bestimmung des w/z-Wertes auf Basis dieser ermittelten Wassergehalte und der Zementgehalte nach DIN 52170-2 kritisch zu betrachten. Wie in Abschnitt 6.2 ausgeführt, können sich bei der Zementgehaltsbestimmung sehr große Fehler ergeben, die ebenso den w/z-Wert stark verfälschen können. Zudem können sich sehr große relative Fehler in dem Quotienten „Wasser“/ „Zement“ ergeben, falls eine Größe über- und die andere Größe unterbestimmt wurde. Betrag der relative Fehler der Zementgehaltsbestimmung  $<15\%$ , so lag der absolute Fehler des w/z-Wertes in dieser Arbeit  $<0,10$ . Waren z. B. Kalksteinmehl oder Puzzolane als Zementhauptbestandteile im Zement enthalten, so betrugen die Wiederfindungen des Zementgehalts teilweise nur 50-80 % und damit der Fehler im w/z-Wert bis zu 0,5. Wurden die bildanalytisch ermittelten Bindemittelgehalte (nach Optimierung der Porenfüllung) für die Bestimmung

des w/b-Wertes verwendet, so betrug die Abweichung zum äquivalenten w/z-Wert für alle Betone maximal 0,07 und die Standardabweichung betrug 0,04.

## 6.5 Mischungsrückberechnung zur Bestimmung des Zementgehaltes, der Zementart und des Zusatzstoffgehaltes

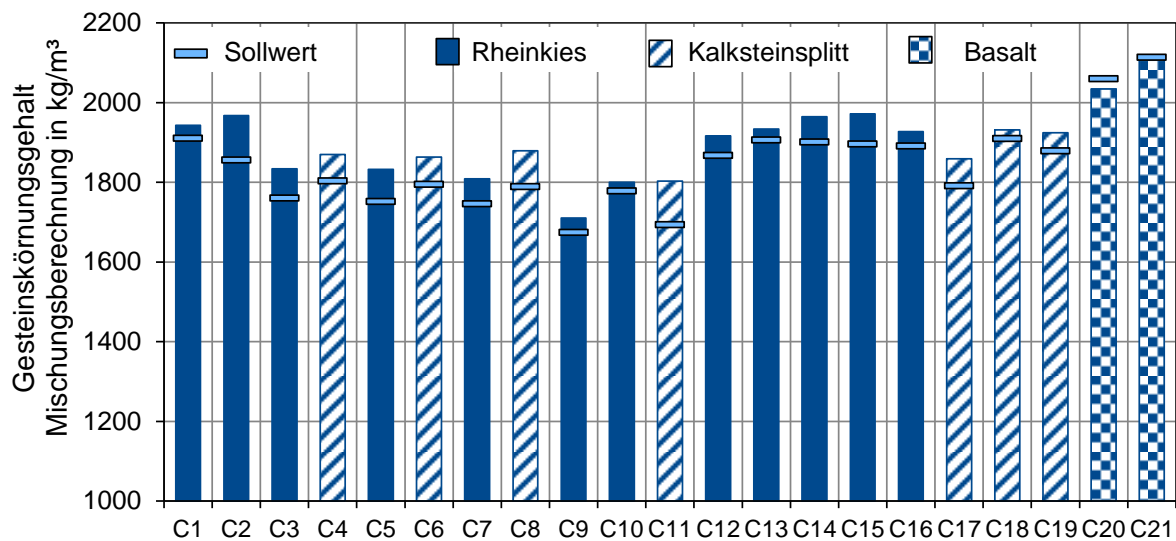
Die Mischungsrückberechnung wurde gemäß Abschnitt 5.17 durchgeführt. Voraussetzung für die Mischungsrückberechnung war, dass alle Ausgangsstoffe für eine Analyse zur Verfügung stehen. Für den Zement-, Flugasche und Gesteinskörnungsgehalt wurden zwei verschiedene Auswertungen durchgeführt. Eine Auswertung basierte auf der jeweiligen Zusammensetzung des Zementes, der Flugasche und der Gesteinskörnung (max. 3 Variablen je Beton). Die zweite Auswertung ging nicht von der jeweiligen mittleren Zementzusammensetzung aus, sondern bezog zusätzlich die Zusammensetzung der Zementhauptbestandteile Klinker, Hüttensand, getemperter Ton, Trass und Kalkstein mit ein (max. 5 Variablen je Beton). Somit konnte auch die Zusammensetzung der Zemente im Beton abgeschätzt werden. Dieser zweite Ansatz ist jedoch i. d. R. auf Forschung, Entwicklung oder ggf. Qualitätssicherungsmaßnahmen bei Zementherstellern beschränkt, da normalerweise keine Rückstellproben aller Zementhauptbestandteile verfügbar sind. Die Ergebnisse dieser Zementgehaltsbestimmung sind in **Bild 6-32** dargestellt.



**Bild 6-32** Zementgehalte in kg/m³ nach Mischungsrückberechnung (ausgehend von Rückstellproben von Zement, Flugasche, Gesteinskörnung)

Die mittels Mischungsrückberechnung ermittelten Zementgehalte (ausgehend von Rückstellproben von Zement, Flugasche, Gesteinskörnung) wurden tendenziell unterbestimmt. Die Standardabweichung der relativen Fehler der Zementgehalte betrug 6,6%. Sie unterscheiden sich nur geringfügig von den Ergebnissen der Mischungsrückberechnung (ausgehend von den Rückstellproben der *Zementhauptbestandteile*, Flugasche, Gesteinskörnung) (vgl. Anhang **Bild B-16**).

Die Ergebnisse der Mischungsrückberechnung für die Gesteinskörnung (ausgehend von Rückstellproben von Zement, Flugasche, Gesteinskörnung) sind in **Bild 6-33** dargestellt.

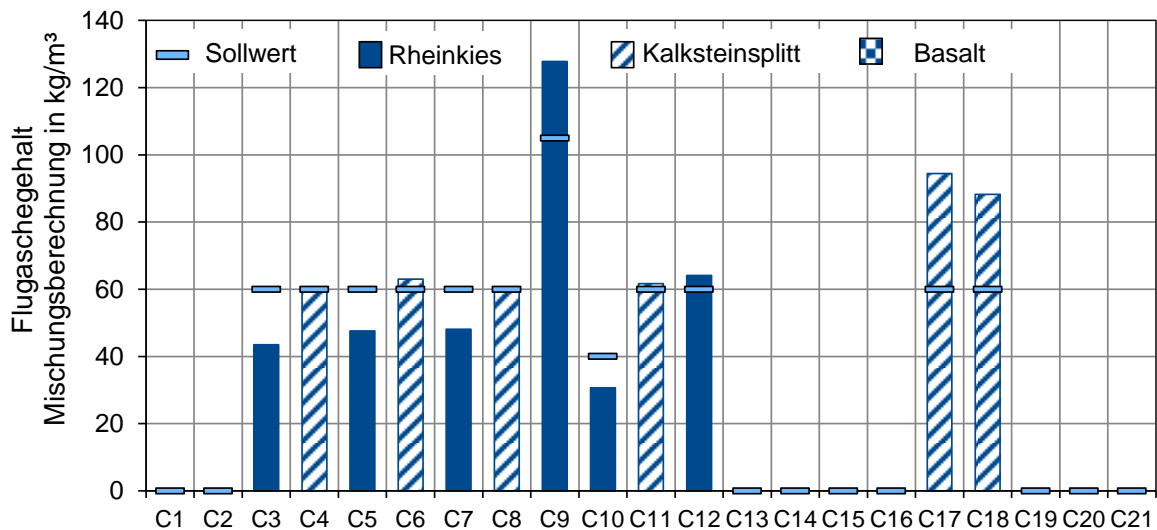


**Bild 6-33** Gesteinskörnungsgehalte in kg/m³ nach Mischungsrückberechnung (ausgehend von Rückstellproben von Zement, Flugasche, Gesteinskörnung)

Die mittels Mischungsrückberechnung ermittelten Gesteinskörnungsgehalte (ausgehend von den Rückstellproben Zement, Flugasche, Gesteinskörnung) wurden tendenziell in der Größenordnung überbestimmt, in der der Zementgehalt unterbestimmt wurde. Die Standardabweichung der relativen Fehler betrug 1,6%. Sie unterscheiden sich kaum von den Ergebnissen der Mischungsrückberechnung (ausgehend von den Rückstellproben der *Zementhauptbestandteile*, Flugasche, Gesteinskörnung) (vgl. Anhang **Bild B-17**).

Im Vergleich zu dem nasschemischen Verfahren (ohne Verfügbarkeit der Ausgangsstoffe) wurden tendenziell bessere Ergebnisse für die Betone C13 bis C21, die Puzzolane im Zement oder Basalt als Gesteinskörnung enthielten, erzielt. Bei den anderen Betonen werden teilweise vergleichbar große Fehler gefunden.

Teilweise wurde den Betonen Flugasche als Betonzusatzstoff zugesetzt. Die Ergebnisse der Mischungsrückberechnung (ausgehend von Rückstellproben von Zement, Flugasche, Gesteinskörnung) sind in **Bild 6-34** dargestellt.

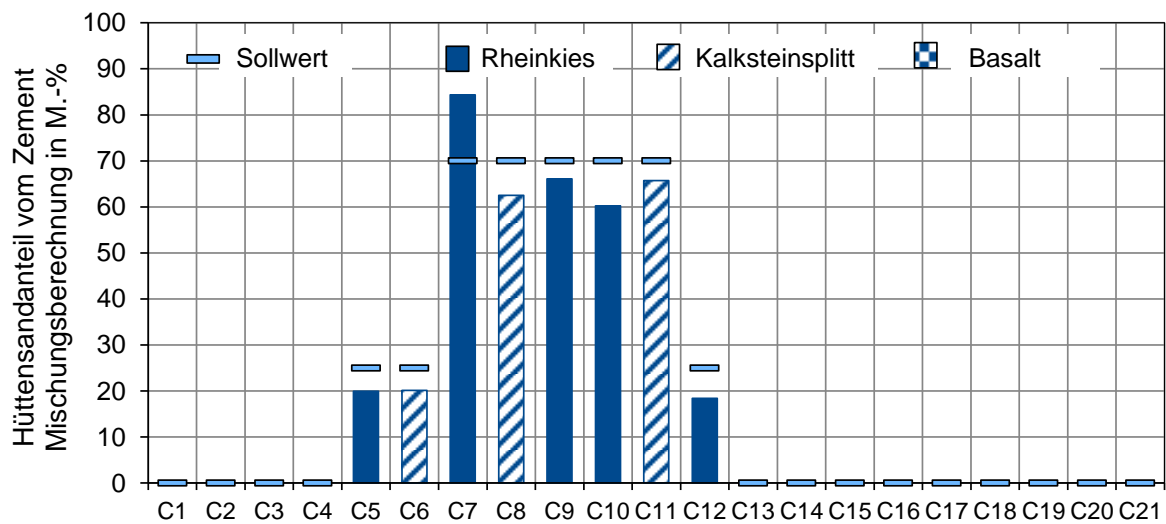


**Bild 6-34** Flugaschegehalte als Betonzusatzstoff in  $\text{kg/m}^3$  nach Mischungsrückberechnung (ausgehend von Rückstellproben von Zement, Flugasche, Gesteinskörnung)

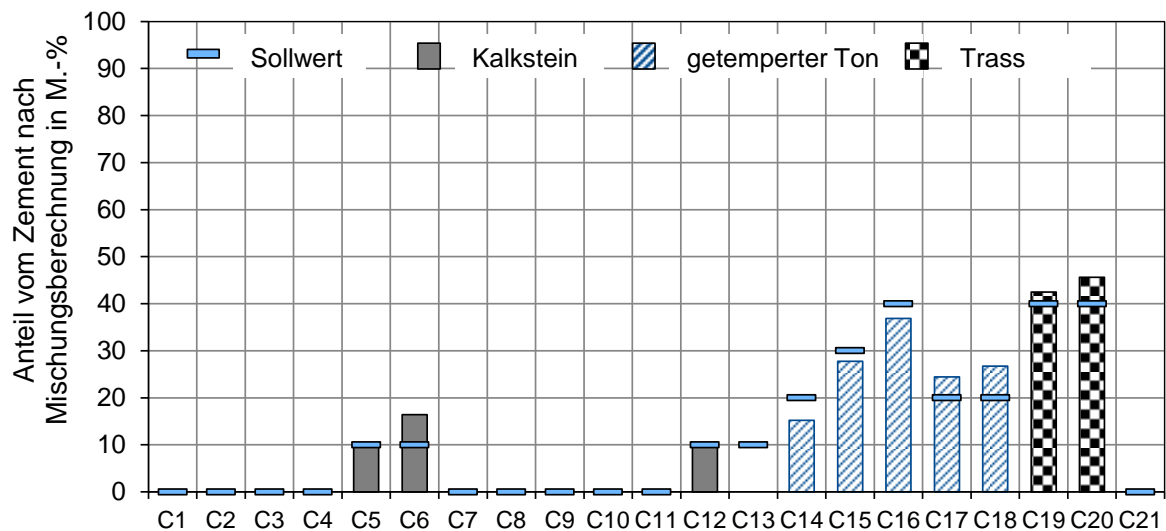
Bei rd. der Hälfte der flugaschehaltigen Betone wurden die Flugaschegehalte durch die Mischungsrückberechnung sehr gut wiedergefunden. Jedes zweite Ergebnis wich jedoch um 10 bis  $35 \text{ kg/m}^3$  vom tatsächlichen Flugaschegehalt ab. Hierbei ist zu beachten, dass der Flugaschegehalt in den Betonen lediglich zwischen rd. 1,9 und 5 M.-% lag. Fehler von 10 bis  $35 \text{ kg/m}^3$  entsprechen rd. 0,5 bis 1,5 M.-% des Betons und stellen scheinbar die Grenze des Auflösungsvermögens der Mischungsrückberechnung dar. Trotz dieser relativ großen Fehler bieten die Ergebnisse einen Mehrwert bei der Bewertung der Betonzusammensetzung, da die Flugaschegehalte mit dem nasschemischen Verfahren nach DIN 52170 gar nicht zugänglich sind. Die alternative Auswertung der Mischungsrückberechnung unter Berücksichtigung der einzelnen Zementhauptbestandteile lieferte teilweise bessere Ergebnisse (vgl. Anhang **Bild B-18**). Die Fehler lagen bei dieser Auswertung insgesamt  $< 20 \text{ kg/m}^3$ .

Darüber hinaus wurde die Mischungsrückberechnung eingesetzt, um den Anteil einzelner Zementhauptbestandteile zu ermitteln. Die Ergebnisse sind in **Bild 6-35** bis **Bild 6-36** dargestellt.





**Bild 6-35** Hüttensandgehalte in M.-% bezogen auf den Zementgehalt ermittelt am Beton mittels Mischungsrückberechnung



**Bild 6-36** Anteil an Kalkstein, getempertem Ton oder Trass bezogen auf den Zement ermittelt am Beton mittels Mischungsrückberechnung

Die Ergebnisse zeigen, dass auch die Anteile der Zementhauptbestandteile in den Betonen abgeschätzt werden können, wenn alle Ausgangsstoffe und Zementhauptbestandteile als Rückstellproben vorliegen. Dieses Verfahren ist jedoch als Abschätzung der Zusammensetzung anzusehen, da aufgrund der teilweise großen Anzahl an Komponenten (bis zu 5 Komponenten: Portlandzementklinker, Hüttensand, Kalkstein, Flugasche, Rheinkies) und der teilweise geringen Anteile innerhalb des Betons in einigen Fällen auch größere relative Fehler auftraten (z. B. wurde der Anteil getemperten Tons in Beton C13 mit der hier verwendeten Auswertung nicht erkannt). Gerade bei Betonbestandteilen mit geringem Massenanteil im Beton und einer gewissen Ähnlichkeit der Zusammensetzung zu der Gesteinskörnung (wie bei Beton C13) können auch Inhomogenitäten in z. B. der Gesteinskörnung dazu führen, dass ein Bestandteil nicht korrekt



quantifiziert werden kann. Wird ein carbonatisierter Beton analysiert, so muss dies ggf. bei der Bestimmung des Kalksteingehaltes berücksichtigt werden. War ein Beton äußeren Angriffen ausgesetzt (z. B. Säure- oder Sulfatangriff), so muss insbesondere oberflächennah mit einer Änderung der Zusammensetzung gerechnet werden. In diesem Fall sollte der Oberflächenbereich ggf. von der Analyse ausgeschlossen werden.

Eine Zuordnung, ob ein bestimmter Bestandteil im Zement oder als Zusatzstoff zugesetzt wurde, ist mit diesem Verfahren nicht möglich.

## 6.6 Nasschemische Abschätzung des Hüttensandgehaltes von Betonen

Die nasschemische Abschätzung des Hüttensandgehaltes basiert auf einem selektiven Löseverfahren mit EDTA und verdünnter  $\text{HNO}_3$  und wurde in Abschnitt 5.8 beschrieben. Das Verfahren setzt voraus, dass nicht hydratisierter Hüttensand in der verwendeten EDTA-Lösung nahezu unlöslich und in der verdünnten Salpetersäure löslich ist. Weiterhin setzt es voraus, dass andere Zementbestandteile, wie z. B. Kalkstein oder Puzzolane, in der EDTA-Lösung und verdünnter  $\text{HNO}_3$  gleichermaßen löslich sind. Dann entspricht die Differenz der unlöslichen Rückstände etwa dem nicht hydratisierten Hüttensand. Als Hydratationsgrad ( $HG$ ) des Hüttensandes wurde für alle Betone 0,50 angenommen (vgl. Abschnitt 2.2.1, [Luk; Gla 1988], [Koc 2009]). Für den Zementanteil ( $Z'$ ) wurde der nach Variante B in Abschnitt 6.2.4 ermittelte Anteil verwendet.

$$\text{Hüttensand} = 1,05 * \frac{UR_{\text{Beton,EDTA}} - UR_{\text{Beton,HNO}_3}}{(1 - HG) \times Z'} \times 100\% \quad (6-2)$$

In einem ersten Schritt wurde untersucht, wie die Gesteinskörnung dieses Verfahren beeinflusst. In **Tabelle 6-5** sind die Löslichkeiten bzw. unlöslichen Rückstände der verwendeten Gesteinskörnungen in der EDTA-Lösung und in verdünnter  $\text{HNO}_3$  sowie deren Differenz angegeben. Für den Rheinkies wurden in verschiedenen Betonen verschiedene Chargen verwendet. Die Zuordnung ist in **Tabelle 4-3** angegeben.

**Tabelle 6-5** Unlösliche Rückstände (UR) der Gesteinskörnungen in EDTA-Lösung und verdünnter Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) in M.-%

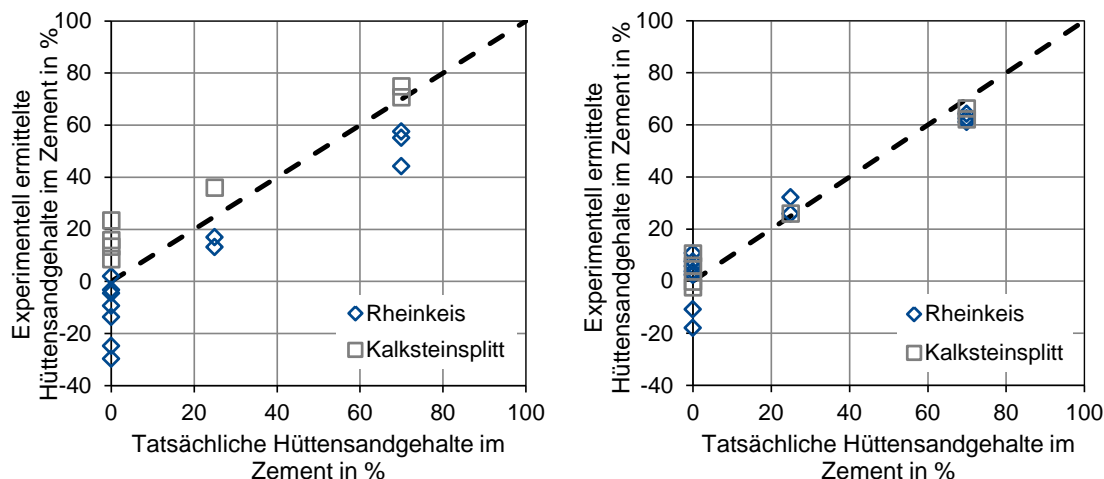
Eigenschaft	Rheinkies Charge 1 A/B 16	Rheinkies Charge 2 A/B 16	Kalksteinsplitt A/B16	Basalt (mit Sand) A/B 16
UR (EDTA)	96,81		2,72	95,54
UR ( $\text{HNO}_3$ )	98,31		1,83	75,61
Differenz	-1,50	-0,5*	0,89	20,93

\*Annahmewert

Die Ergebnisse der Hüttensandgehaltsbestimmung legten nahe, dass sich die unlöslichen Rückstände der beiden Rheinkieschargen unerwarteter Weise unterschieden, je-

doch stand zu diesem Zeitpunkt keine Rückstellprobe der Charge 2 mehr zur Verfügung, um die Werte experimentell zu ermitteln. Daher wurde anhand Beton C12 die Differenz der unlöslichen Rückstände zurückgerechnet und auf alle Betone angewendet, die diese Charge enthielten. Die Ergebnisse ohne Verwendung der Annahmewerte (Berechnung aller Hüttensandgehalte, die Rheinkies enthielten, unter Verwendung der Ergebnisse für die Charge 1) sind im Anhang in **Bild B-19** und **Bild B-20** zu finden. Dass sich die beiden Chargen in ihrer Zusammensetzung unterscheiden, lässt sich im Anhang in **Tabelle A-3** nachvollziehen, in der die chemische Zusammensetzung des unlöslichen Rückstands in  $\text{HNO}_3$  von Beton C10, als Stellvertreter für die zweite Charge des Rheinkieses, angegeben wurde.

Der negative Wert der Differenz für den Rheinkies in **Tabelle 6-5** bedeutet einen negativen Beitrag zu den Hüttensandgehalten und führt demnach zu einer Unterbestimmung des Hüttensandgehaltes (vgl. **Bild 6-37**, links). Die positiven Werte der Differenzen für den Kalksteinsplitt und den Basalt führen zu scheinbaren Hüttensandgehalten und damit zu einer Überbestimmung des Hüttensandgehaltes (vgl. **Bild 6-37**, links). Im Falle der Betone mit Basalt beträgt die Überbestimmung  $>100\%$  des Zementgehaltes und ist daher in der Grafik nicht mit dargestellt.



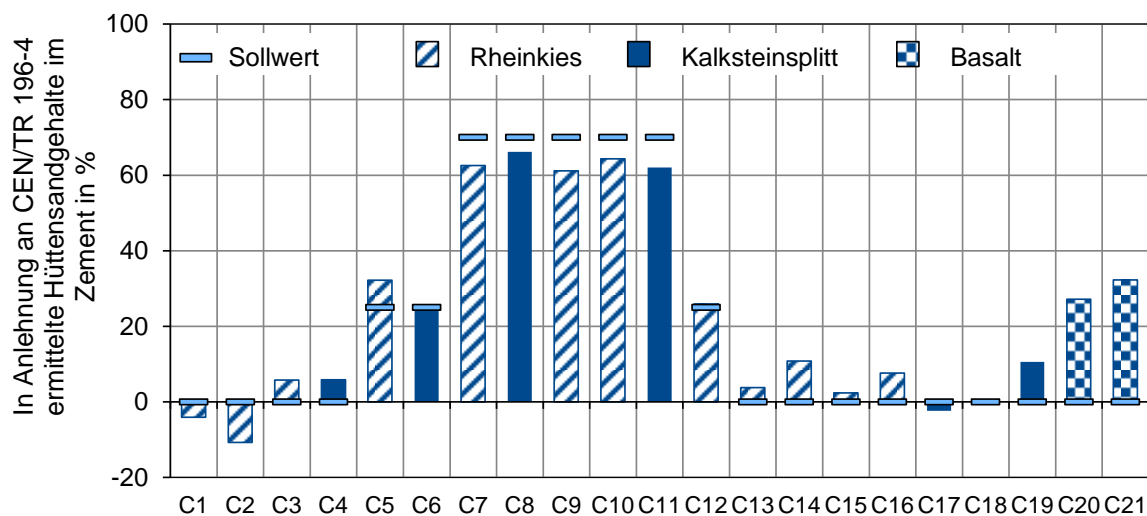
**Bild 6-37** Hüttensandgehalte bezogen auf den Zementgehalt (ermittelt an Beton in Anlehnung an CEN/TR 196-4) in M.-%. links: ohne Korrektur der Löslichkeit der Gesteinskörnung; rechts: nach Korrektur der Löslichkeit der Gesteinskörnung: Verwendung von Annahmewerten für den unlöslichen Rückstand von Rheinkiescharge 2

Dies zeigt, dass die Löslichkeit der Gesteinskörnungen einen wesentlichen Einfluss auf das Ergebnis der Abschätzung der Hüttensandgehalte hat. Bereits Differenzen zwischen unlöslichen Rückständen von  $<1,5\%$  bewirken aufgrund des großen Massenanteils der Gesteinskörnung eine starke Verfälschung der Hüttensandgehalte.

Liegt die Gesteinskörnung als Rückstellprobe vor, so können die oben angegebenen Differenzen für eine Korrektur der Gesteinskörnungslöslichkeit wie in Gleichung (6-3) herangezogen werden. Der Gesteinskörnungsanteil ( $G'$ ) wurde nach dem in Abschnitt 5.12 beschriebenen Verfahren mit der Variante B ermittelt.

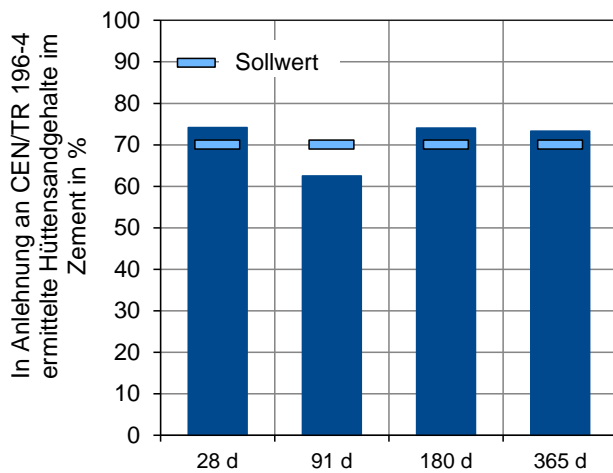
$$\text{Hüttensand} = 1,05 * \frac{UR_{\text{Beton,EDTA}} - UR_{\text{Beton,HNO}_3} - (UR_{\text{GK,EDTA}} - UR_{\text{GK,HNO}_3}) \times \frac{G'}{100\%}}{(1-HG) \times Z'} \quad (6-3)$$

Die Ergebnisse der Hüttensandgehalte nach dieser Korrektur sind in **Bild 6-37** (rechts) sowie **Bild 6-38** dargestellt und zeigen, dass eine grobe Schätzung der Hüttensandgehalte mit dem Verfahren möglich ist, sofern die Gesteinskörnung als Rückstellprobe zur Verfügung steht. Für einzelne hüttensandfreie Betone wurden jedoch scheinbare Hüttensandgehalte ermittelt, die entweder Puzzolane (hier: Flugasche, getemperter Ton, Trass) oder Basalt enthielten (vgl. **Bild 6-38**). Um Fehlbestimmungen zu vermeiden, sollte daher qualitativ auf das Vorhandensein von Hüttensand geprüft werden. Hierzu bieten sich insbesondere mikroskopische Methoden an.



**Bild 6-38** Hüttensandgehalte bezogen auf den Zementgehalt (ermittelt an Beton in Anlehnung an CEN/TR 196-4) in M.-% (nach Korrektur der Löslichkeit der Gesteinskörnung: Verwendung von Annahmewerten für den unlöslichen Rückstand von Rheinkiescharge 2)

Um den Einfluss des Betonalters auf das Verfahren zu untersuchen, wurde je ein Betonwürfel des Beton C7 im Alter von 28 d, 91 d, 180 d und 365 d für die Prüfung vorbereitet und analysiert. Die Prüfkörper für die jüngeren Prüfzeitpunkte wurden nach dem Ausschalen im Alter von 1 d konservierend in Folie eingeschweißt bei 20°C gelagert. Der Prüfkörper mit der Lagerdauer von 365 d wurde nach dem Ausschalen für die restliche Lagerdauer an Luft im Außenlager auf dem Dach des VDZ-Institutsgebäudes gelagert. Bei allen Betonen wurde ein Hydratationsgrad des Hüttensandes von 0,5 angenommen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in **Bild 6-39** dargestellt und zeigen, dass das Betonalter zwischen 28 d bis 365 d für die Abschätzung des Hüttensandgehaltes für den verwendeten Hüttensand von untergeordneter Bedeutung war.



**Bild 6-39** Einfluss des Betonalters auf die Abschätzung des Hüttensandgehaltes an Beton C7 in Anlehnung an CEN/TR 196-4

In der praktischen Anwendung des Verfahrens muss ggf. mit einer höheren als der hier gezeigten Unsicherheit gerechnet werden. Folgende Einflussfaktoren müssen berücksichtigt werden:

- Die Rückstellprobe der Gesteinskörnung muss repräsentativ für den Beton sein.
- Je größer die Differenz der unlöslichen Rückstände der Gesteinskörnung, desto größer ist auch der Einfluss auf das Ergebnis (vgl. **Bild 6-38** Beton C20 + C21).
- Das Lösungsverhältnis von hydratisiertem und nicht hydratisiertem Hüttensand wird geschätzt.

Eine repräsentative Rückstellprobe ist bei inhomogenen Gesteinskörnungen ggf. nur schwer verfügbar. Die Annahme des Lösungsverhältnisses von hydratisiertem und nicht hydratisiertem Hüttensand ist eine Unsicherheitsquelle, da sich das Lösungsverhalten von Hüttensanden bereits im nicht hydratisierten Zustand unterscheiden kann [Scr; Lot; De ; Gru; Ski; Sne; Vol 2015]. Um die Unsicherheit des Ergebnisses bewerten zu können, sollten alle Annahmen sowie die Ergebnisse der Analyse der Gesteinskörnung im Ergebnisbericht angegeben werden. Vorteil des Verfahrens ist die einfache Anwendung ohne aufwändige apparative Analytik. Es liefert eine grobe Abschätzung des Hüttensandgehaltes und könnte auch bei Fragestellungen eingesetzt werden, bei denen nicht der absolute Hüttensandgehalt im Vordergrund steht, sondern z. B. mehrere Chargen eines Betons überwacht oder Streuungen innerhalb eines Bauwerks der gleichen Betonzusammensetzung abgeleitet werden sollen.

## 6.7 Bildanalytische Abschätzung der Anteile von Zementhauptbestandteilen und Zusatzstoffen in Betonen

Die bildanalytische Abschätzung der Zementhauptbestandteile oder Zusatzstoffe in Betonen basiert auf rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen und Elementverteilungsbildern (Mappings), die mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) aufgenommen wurden. Es wurden mindestens 8 Bereiche auf dem ersten Betonanschliff

definiert und diese Bereiche auf alle Proben angewendet, um eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Bilder auf der Probenoberfläche und eine gewisse Anwenderunabhängigkeit zu gewährleisten. Die Bereiche wurden minimal verschoben, sofern der Bildausschnitt durch die Gesteinskörnung dominiert wurde. Die Bildauswahl erfolgte demnach weitgehend zufällig.

Die aufgenommenen Bilder hatten eine Auflösung von 1024 x 800 Pixel und entsprachen einem Bildausschnitt von 220 x 180  $\mu\text{m}$  (Pixelgröße rd. 0,2  $\mu\text{m}$  x 0,2  $\mu\text{m}$ ). Die Beschleunigungsspannung betrug 15 keV. Unter diesen Messbedingungen beträgt die Eindringtiefe des Röntgenstrahls gemäß Monte Carlo Simulationen rd. 1 bis 5  $\mu\text{m}$  [Won; Bue 2006]. Am Beispiel von Ettringit wurde berechnet, dass das analysierte Volumen bei einer Beschleunigungsspannung von 10-20 keV in einer Größenordnung von 1 bis 100  $\mu\text{m}^3$  liegt [Won; Bue 2006]. Dies bedeutet, dass die tatsächliche Auflösung in diesem Fall kleiner ist als die Pixelgröße und die Identifikation von sehr kleinen Partikeln dadurch begrenzt wird. Zudem könnten verschiedene Phasen in diesem Volumen enthalten sein, die zu dem resultierenden Signal beitragen und damit die Unsicherheit des Verfahrens beeinflussen. Gemäß **Tabelle A-1** lag der Lageparameter  $x'$  der Zementhauptbestandteile zwischen rd. 10 bis 36  $\mu\text{m}$ . Unter Annahme eines Kugelvolumens lag das Partikelvolumen demnach vielfach in einer Größenordnung von rd. 500 bis 25.000  $\mu\text{m}^3$ . Die Auflösung sollte daher ausreichend sein, um zumindest den überwiegenden Anteil der Partikel auf diesem Wege zu identifizieren. Steigt der Anteil an Partikeln mit Kornvolumina am unteren Rand dieser Bandbreite, so muss mit einer steigenden Unsicherheit und Unterbestimmung gerechnet werden. Liegt ein Großteil der Partikel unter einem Volumen von 1 bis 100  $\mu\text{m}^3$  (z. B. Mikrosilica), so ist fraglich, ob eine Quantifizierung des Bestandteils überhaupt möglich ist.

Die Auswertung basierte im Wesentlichen auf den Element-Mappings, da anhand der Rückstreu- und Sekundärelektronenbilder nicht in allen Fällen ein ausreichender Kontrast zwischen den verschiedenen Phasen vorlag. Die Mappings charakteristischer Elemente (z. B. Calcium, Silicium, Aluminium, Kalium) wurden additiv oder subtraktiv so überlagert und mit Bildanalyse-Operationen ausgewertet, dass die Zementhauptbestandteile möglichst gut voneinander unterschieden werden konnten. Hierzu wurde die frei verfügbare Software „ImageJ“ verwendet. Die Schwellwerte (*engl. Thresholds*) basierten auf den in ImageJ implementierten Algorithmen, um eine reproduzierbare und weitgehend anwenderunabhängige Auswertung zu ermöglichen. Die Elementauswahl wurde für die Betone je nach Zusammensetzung der Gesteinskörnung sowie des jeweiligen Zementhauptbestandteils überprüft und ggf. angepasst. Untergrundkorrekturen, wie z. B. bei Magnesium zur Hüttensandbestimmung, mussten nur bei ungünstigem Signal-Rausch-Verhältnis angewendet werden. Die grundsätzliche Vorgehensweise zur Quantifizierung der einzelnen Zementhauptbestandteile ist in **Tabelle 6-6** zusammengefasst. Eine ausführliche Beschreibung der Flächenanalysen ist in den Abschnitten 6.7.1 bis 6.7.4 angegeben.

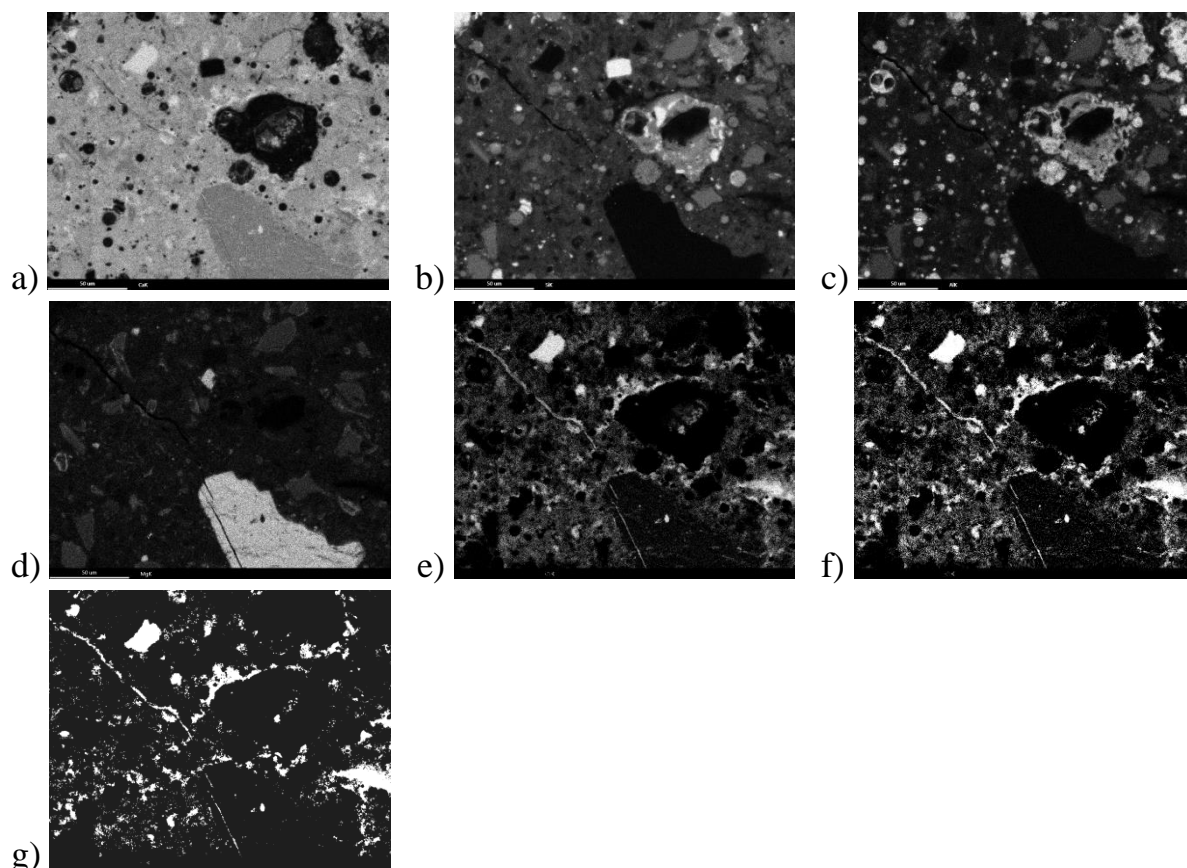
**Tabelle 6-6** Bildanalytische Schritte bei der Bestimmung der Flächenanteile von Zement- oder Betonbestandteilen

Art des Flächenanteils	Charakteristische Elemente	Bildanalytische Schritte
Siliciumhaltige Gesteinskörnung	Silicium (Si), Kalium (K)	a) Si plus K minus Ca minus Al b) Threshold „MaxEntropy“ c) Filter: Median
Kalkstein (+ Calciumhydroxid)	Calcium (Ca)	a) Ca minus Al minus Si (minus S /minus Mg) b) Threshold „MaxEntropy“ c) Filter: Median
Hüttensand	Magnesium (Mg)	a) Mg minus Mg(background) b) Threshold „Default“ c) Filter: Median d) Dilatation, Erosion, Loch-Füll-Operationen
Flugasche	Aluminium (Al), Kugelform	a) Al minus Ca minus K b) Filter: Median c) Threshold „MaxEntropy“ d) Dilatation, Erosion, Loch-Füll-Operationen; falls notwendig: Partikelform (kugelig) zur Abgrenzung von anderen Puzzolanen
Trass, Calciniertes Ton neben Flugasche (Gesteinskörnung Kalksteinsplitt)	Aluminium (Al)	a) Al plus Si minus Ca b) Filter: Median c) Threshold „Default“ d) Dilatation, Erosion, Loch-Füll-Operationen e) Partikelform (kugelig) (Flugasche) f) Subtraktion von d) und e)
Calciniertes Ton (silikatische Gesteinskörnung)	Aluminium (Al)	a) Al minus Ca b) Filter: Median c) Threshold „MaxEntropy“ d) Dilatation, Erosion, Loch-Füll-Operationen

### 6.7.1 Bestimmung des Flächenanteils von Kalkstein

Die Bestimmung des Kalksteinanteils anhand der Element-Mappings gestaltete sich schwierig, da sich Kalkstein und Calciumhydroxid in den Intensitäten der Elemente kaum unterschieden. Aus diesem Grund wurde der Flächenanteil beider Phasen als Summe ermittelt und anschließend der Flächenanteil von Calciumhydroxid eines Betons ohne Kalkstein von dieser Summe abgezogen. Da der Anteil an Calciumhydroxid von vielen Randparametern abhängt, wie z. B. der Anwesenheit von Puzzolanen, erlaubt diese Vorgehensweise lediglich eine grobe Abschätzung des Flächenanteils von Kalkstein.

Für die Auswertung des Kalksteingehaltes wurde das Calcium-Mapping zugrunde gelegt. Im Calcium-Mapping (vgl. **Bild 6-40a**) sind Phasen mit verschiedenen Grauwerten erkennbar.



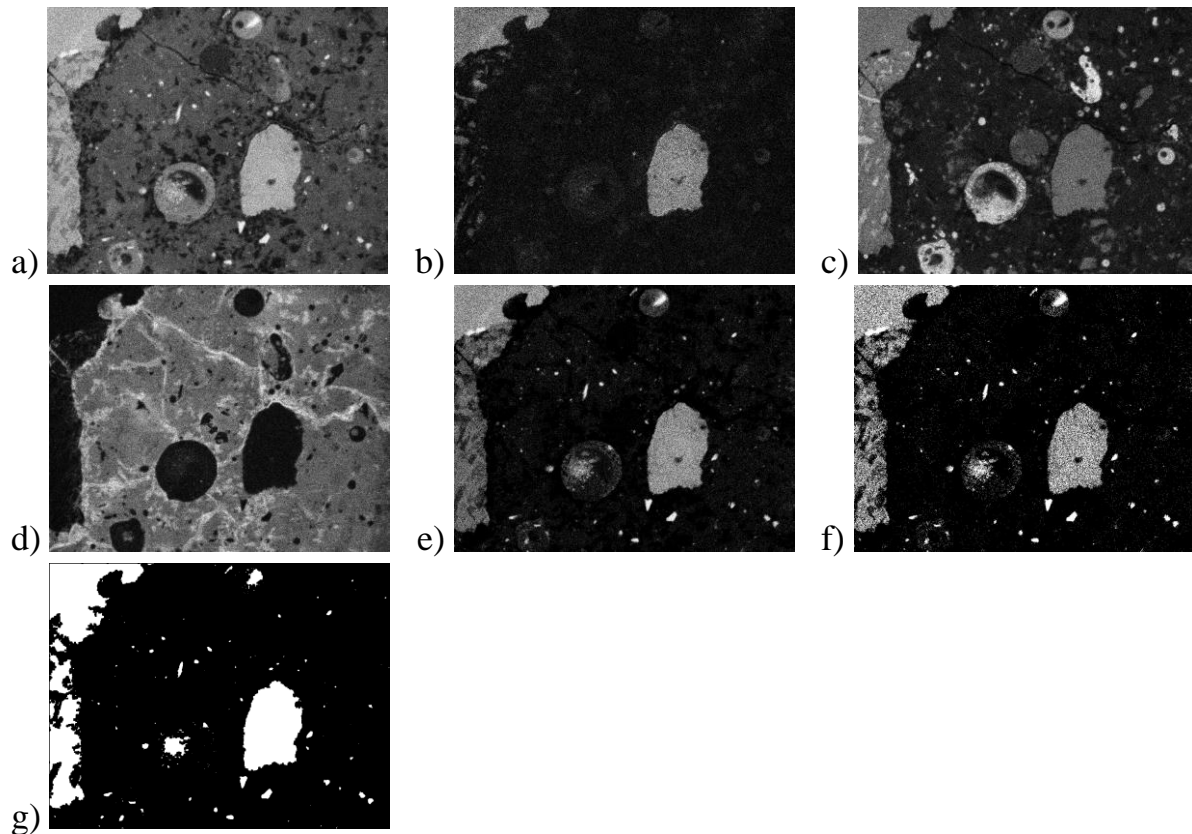
**Bild 6-40** Beispiel für die Abschätzung des Flächenanteils von Kalkstein mit Calciumhydroxid an Beton C12: a) Ca-Mapping; b) Si-Mapping; c) Al-Mapping; d) Mg-Mapping; e) Ca-Mapping minus Al-Mapping minus Si-Mapping minus Mg-Mapping; f) Threshold: „MaxEntropy“; g) Medianfilter von f); Bildausschnitt 220 x 180 µm

Dunkel sind die Bereiche, in denen kein oder nur wenig Calcium enthalten ist. Diese Bereiche umfassen insbesondere die Gesteinskörnungs- und Flugasche-Partikel. Die überwiegende Fläche mit mittlerem Grauwert beschreibt im Wesentlichen den Zementstein, während die Fläche mit hoher Intensität (hohem Calciumgehalt) Kalkstein und Calciumhydroxid (als Reaktionsprodukt des Klinkers) umfasst. Da Kalkstein und Calciumhydroxid z. B. kaum Silicium und Aluminium enthalten, weisen diese Mappings für Kalkstein keine oder nur sehr geringe Intensitäten auf. Um die Flächen von Kalkstein und Calciumhydroxid bestmöglich zu identifizieren, wurde daher das Calcium-Mapping vorgelegt und die Intensitäten des Silicium-, Aluminium- und ggf. Schwefel- oder Magnesium-Mappings abgezogen. Anschließend wurde der Thresholding Algorithmus „MaxEntropy“ [Sac 2004] zur Segmentierung sowie ein Medianfilter zur Glättung angewendet und der Flächenanteil der Summe aus Kalkstein und Calciumhydroxid ermittelt. Das Vorgehen ist beispielhaft für ein Mapping in **Bild 6-40** zusammengefasst. Kalksteinsplitt als Gesteinskörnung wurde ebenfalls mit dieser Vorgehensweise quantifiziert. In Betonen mit Kalksteinsplitt konnte der Kalksteinanteil des Zements nicht ermittelt werden.

### 6.7.2 Bestimmung des Flächenanteils von silikatischer Gesteinskörnung

Die Flächenanteile der Gesteinskörnung wurden benötigt, um den Anteil der Zementhauptbestandteile auf den Zementgehalt beziehen zu können. Der Kalksteinsplittanteil wurde nach Abschnitt 6.7.1 mitbestimmt. Bei den siliciumreichen Gesteinskörnungen wurde das Silicium-Mapping für die Quantifizierung zugrunde gelegt. Während sich die verwendete Gesteinskörnung und die Flugasche nicht ausreichend in den Siliciumintensitäten unterschieden, zeigte die Flugasche wesentlich höhere Aluminiumintensitäten. Daher wurde für diese Betone das Silicium-Mapping zugrunde gelegt, das Kalium-Mapping hinzuaddiert (aufgrund kaliumhaltiger Phasen in der verwendeten Gesteinskörnung) und das Calcium- sowie das Aluminium-Mapping subtrahiert. Das Calcium-Mapping repräsentierte, wie schon zuvor, die Hydratationsprodukte des Zementes sowie die calciumreicheren Zementhauptbestandteile. Das Aluminium-Mapping repräsentierte die Puzzolane, wie z. B. Flugasche, Trass oder getemperten Ton. Das resultierende Bild wurde mittels „MaxEntropy“ Algorithmus segmentiert. Das segmentierte Bild wurde mit einem Medianfilter, Operationen zur Füllung von Löchern und ggf. mit den Operatoren Dilatation und Erosion bearbeitet. Bei Abwesenheit von Puzzolanen konnte auf die Subtraktion des Aluminium-Mappings verzichtet werden. Ein Beispiel für diese Auswertung ist in **Bild 6-41** dargestellt.



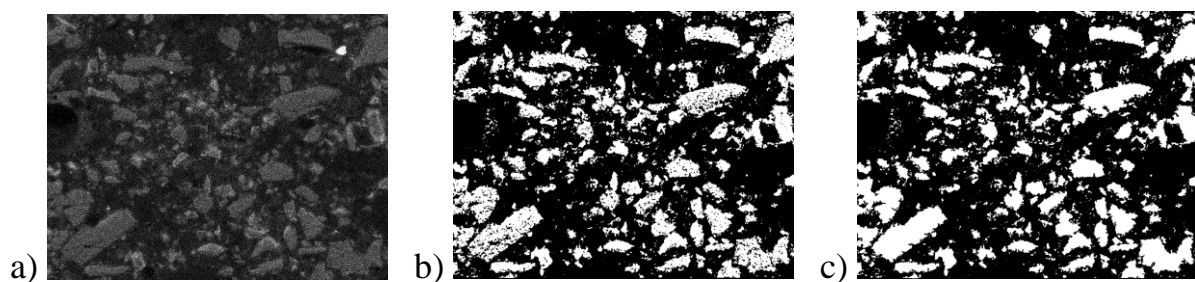


**Bild 6-41** Beispiel für die Bestimmung des Flächenanteils silikatischer Gesteinskörnung; a) Si-Mapping; b) K-Mapping; c) Al-Mapping; d) Ca-Mapping; e) Si-Mapping plus K-Mapping minus Al-Mapping minus Ca-Mapping; f) Threshold: „MaxEntropy“; g) Medianfilter, Lochfüllung, Dilatation, Erosion; Bildausschnitt 220 x 180 µm

Mit diesem Verfahren war es möglich, die Gesteinskörnung weitgehend zu detektieren. Teilweise wurden jedoch siliciumärmere Bereiche eines Gesteinskorns nicht vollständig erfasst und sehr siliciumreiche/aluminiumarme Bereiche eines Flugaschekorns der Gesteinskörnung zugeordnet. Grundsätzlich wäre hier eine manuelle Nachbearbeitung durch den Anwender möglich, die jedoch besonders bei einer großen Anzahl von Bildern sehr zeitaufwändig wäre. Insofern ist der ermittelte Flächenanteil der Gesteinskörnung als eine Abschätzung zu verstehen. Hierbei ist es wichtig zu beachten, dass dieser ermittelte Gesteinskörnungsanteil nicht dem Gesteinskörnungsanteil des Gesamtbetons entspricht, sondern lediglich den lokalen, mittleren Anteil in den analysierten Bereichen. Diese Unterscheidung ist deshalb wichtig, da die vordefinierten Bereiche ggf. manuell auf zementsteinreichere Bereiche verschoben wurden, wenn überwiegend Gesteinskörnung im Bildausschnitt vorlag. Dies ist zulässig, da diese Analysen das Ziel hatten, die Zementart abzuschätzen und nicht den Zementgehalt zu ermitteln. Für andere Gesteinskörnungszusammensetzungen ist ggf. eine Anpassung der Auswertung notwendig.

### 6.7.3 Bestimmung des Flächenanteils von Hüttensand

Für die Bestimmung des Flächenanteils von Hüttensand wurde das Magnesium-Mapping verwendet. Je nach Signal-Rausch-Verhältnis wurde das Hintergrundrauschen durch die Funktion „SubtractBackground“ von dem jeweiligen Magnesium-Mapping abgezogen. Dieser Schritt war jedoch nicht bei allen Mappings notwendig. Anschließend wurde das Bild über den Schwellwert „Default“ [Rid; Cal 1978] oder „MaxEntropy“ [Sac 2004] in ein Binärbild überführt und ein Medianfilter angewendet. Die Auswahl des Schwellwertes erfolgte durch Vergleich des Ergebnisses mit dem Sekundär- bzw. Rückstreuelektronenbild. Zum Schließen von Löchern wurden die Operationen Dilatation und Erosion eingesetzt und durch Loch-Füll-Operationen ergänzt. Die Quantifizierung von Hüttensand neben Flugasche und der Gesteinskörnung anhand der Rückstreuelektronenbilder war aufgrund der teilweise sehr ähnlichen Rückstreukoeffizienten einzelner Phasen der Bestandteile weniger erfolgreich. Das Magnesium-Mapping wurde in **Bild 6-42** auf eine maximale Intensität von 255 normiert, um den Hüttensand graphisch sichtbar zu machen. Die Auswertungen erfolgten jedoch an dem Originalbild.

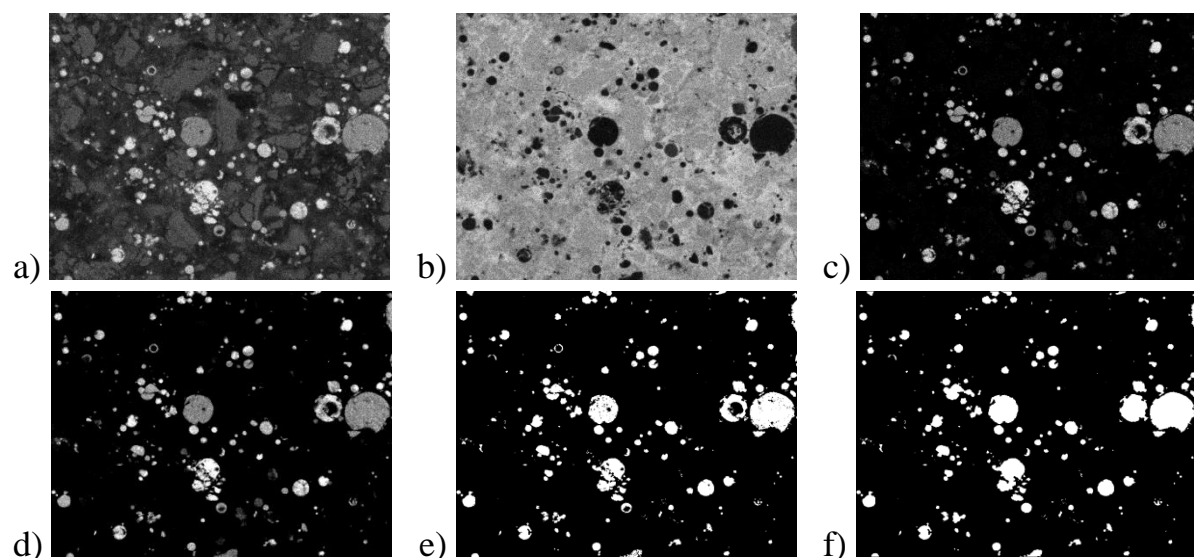


**Bild 6-42** Beispiel für die Abschätzung des Flächenanteils von Hüttensand an Beton C11: a) Mg-Mapping (normiert); b) Threshold „MaxEntropy“; c) Loch-Füll-Operation; Bildausschnitt 220 x 180  $\mu\text{m}$

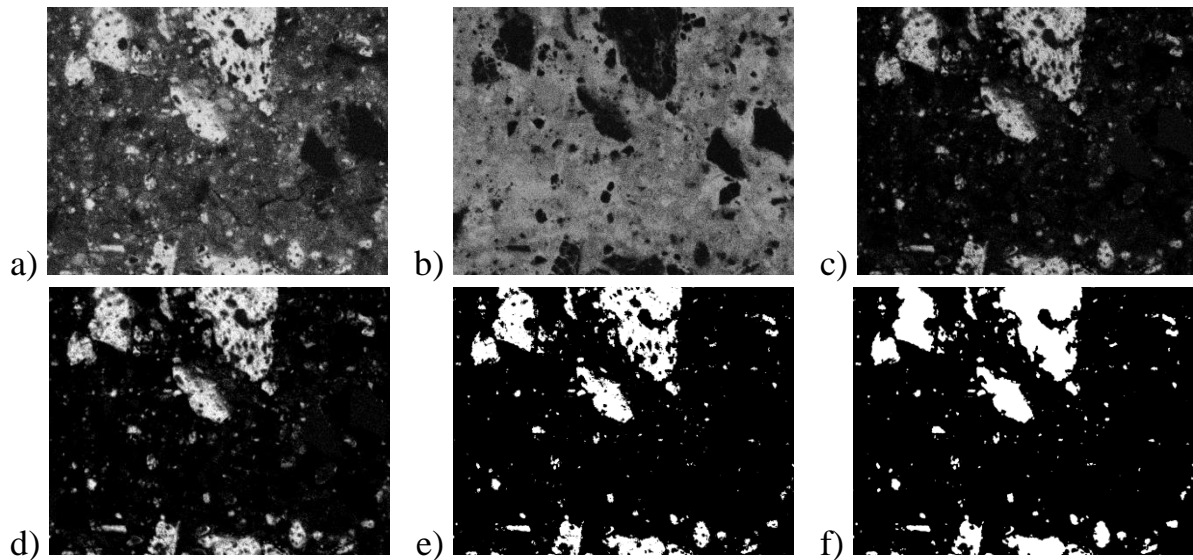
### 6.7.4 Bestimmung des Flächenanteils von Puzzolanen

Da die Puzzolane relativ hohe Aluminiumintensitäten im Vergleich zu den anderen Betonbestandteilen aufwiesen, wurde das Aluminium-Mapping für die Bestimmung des Flächenanteils zugrunde gelegt. Um andere Betonbestandteile aus den Aluminium-Mappings zu entfernen, wurde zunächst das Calcium-Mapping vom Aluminium-Mapping subtrahiert (Kalkstein, Hydratphasen, nicht puzzolanische Zementhauptbestandteile). Je nach Betonzusammensetzung wurde vom resultierenden Bild auch das Kalium-Mapping subtrahiert. Anschließend wurde ein Medianfilter angewendet und das Bild mit dem Algorithmus „MaxEntropy“ segmentiert. Da die Flugaschen Hohlräume aufwiesen, mussten diese zur Bestimmung des Flächenanteils bestmöglich geschlossen werden. Hierzu wurden die Operationen Dilatation und Erosion abwechselnd eingesetzt und durch Operationen zur Füllung von Löchern ergänzt. Im letzten Schritt erfolgte ggf. noch eine Filterung durch die Funktion „AnalyseParticles“, die die Kugelform der Flugaschen ausnutzte, um die Flugasche von anderen Puzzolanen oder alumi-

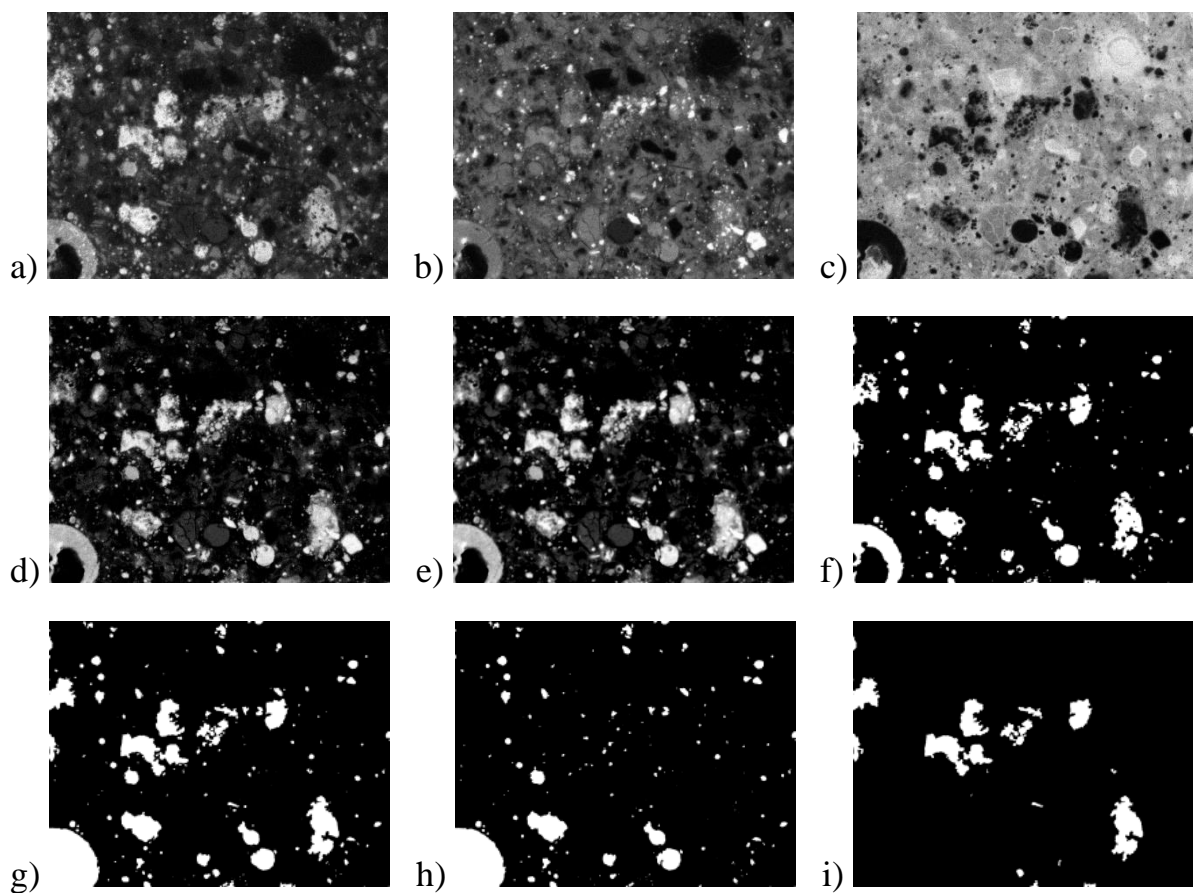
niumreichen Gesteinskörnungsphasen zu unterscheiden. Auf diese Weise konnten auch Trass oder getemperter Ton neben der Flugasche als die „nicht runden Bestandteile“ identifiziert und quantifiziert werden. Diese Annahme ist zwar nur eine Näherung, da nicht alle Flugaschepartikel rund sein müssen, jedoch war die Kugelform die verlässlichste Eigenschaft zur Abgrenzung der Flugasche. Wurde keine siliciumreiche Gesteinskörnung verwendet, so konnten das Aluminium- und Silicium-Mapping als charakteristische Elemente der Puzzolane addiert und danach das Calcium-Mapping subtrahiert werden. Anschließend wurde ein Medianfilter angewendet und das Bild mit dem Algorithmus „Default“ segmentiert. Die nachfolgenden Operationen waren identisch zu der Vorgehensweise ohne Berücksichtigung des Silicium-Mappings. Beispiele zur Bestimmung des Flächenanteils von Puzzolanen sind in **Bild 6-43** (Flugasche ohne Anwesenheit anderer Puzzolane), **Bild 6-44** (getemperter Ton ohne Anwesenheit von Flugasche) und **Bild 6-45** (getemperter Ton neben Flugasche) dargestellt. Zur Verbesserung des Kontrasts in den Abbildungen wurden die Original-Mappings teilweise normiert dargestellt. Die Operationen wurden jedoch, sofern nicht anders angegeben, an den Original-Mappings durchgeführt.



**Bild 6-43** Beispiel für die Abschätzung des Flächenanteils von Flugasche an Beton C9 : a) Al-Mapping ; b) Ca-Mapping ; c) Al-Mapping minus Ca-Mapping; d) Medianfilter von c); e) Threshold „MaxEntropy“ von d); f) Dilatation, Erosion und Loch-Füll-Operationen



**Bild 6-44** Beispiel für die Abschätzung des Flächenanteils von getempertem Ton an Beton C15: a) Aluminium-Mapping; b) Calcium-Mapping; c) Al-Mapping minus Ca-Mapping; d) Medianfilter von c); e) Threshold „MaxEntropy“; f) Loch-Füll-Operation



**Bild 6-45** Beispiel für die Abschätzung des Flächenanteils von getempertem Ton neben Flugasche an Beton C17: a) Aluminium-Mapping; b) Silicium-Mapping; c) Calcium-Mapping d) Al-Mapping plus Si-Mapping minus Ca-Mapping; e) Medianfilter von d); f) Threshold „Default“; g) Dilatation, Erosion, Loch-Füll-Operation; h) Kornformfilter (Rundheit) an g) (Flugasche); i) Subtraktion von g) und h) (calciniertem Ton)

### 6.7.5 Berechnung sowie Darstellung der Ergebnisse

Nach der Bestimmung der Flächenanteile der einzelnen Bestandteile wurde der Flächenanteil des Zementsteins ermittelt, indem die Bereiche, in denen Gesteinskörnungen ( $A_{GK}$ ) oder Flugasche ( $A_V$ ) vorlagen, von der Gesamtfläche subtrahiert wurden. Die verbliebene Fläche wurde als Summe aus Zementstein, nicht hydratisierten Zementhauptbestandteilen und Poren definiert ( $A_{ZSt.}$ ).

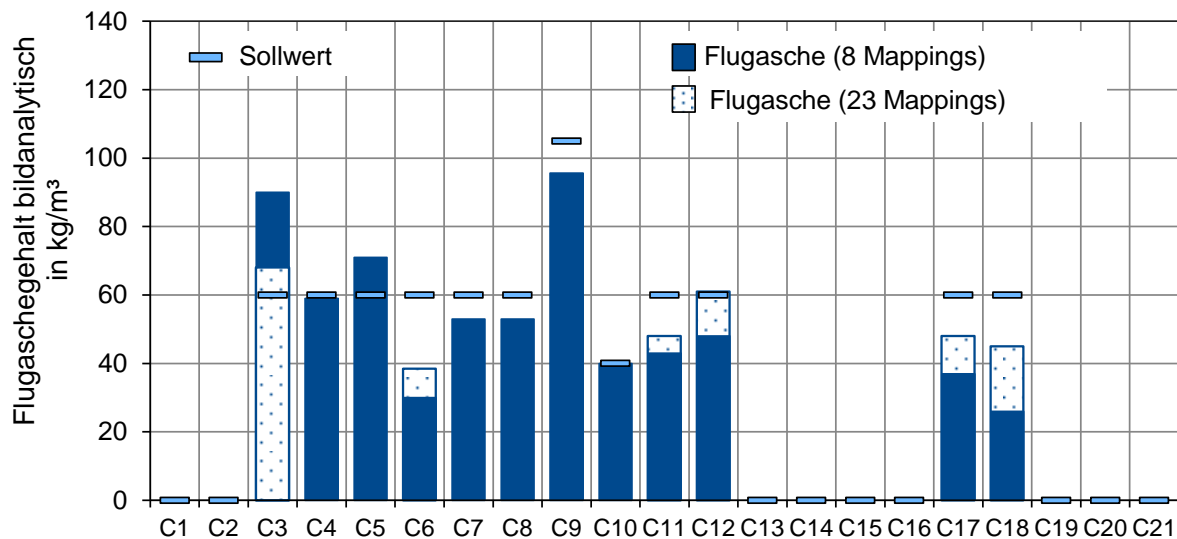
$$A_{ZSt.} = 100 - A_{GK} - A_V \quad (6-4)$$

Die Flugascheanteile wurden subtrahiert, da die Flugasche als Betonzusatzstoff zugesetzt wurde. Eine analytische Unterscheidung, ob die Flugasche als Betonzusatzstoff oder als Zementhauptbestandteil eingesetzt wurde, ist jedoch nicht möglich.

Die Umrechnung der Flächenanteile in Volumenanteile erfolgte wie in Abschnitt 6.3.3.2 beschrieben. Die Umrechnung in Massenanteile erfolgte anhand der Dichten der jeweiligen Betonbestandteile. Es muss zudem beachtet werden, dass die Bindemittelanteile in den Bildern lokale Bindemittelgehalte und nicht repräsentativ für den Bindemittelgehalt des Gesamtbetons sind, da tendenziell zementsteinreiche Bilder für die Auswertung herangezogen wurden. Im letzten Schritt wurden die Massenanteile der einzelnen Zementhauptbestandteile (Hüttensand, Kalkstein, Trass, getemperter Ton) mit dem ermittelten Bindemittelgehalt des jeweiligen Bildes in Relation gesetzt und der Mittelwert über die verschiedenen Bilder berechnet. Der zu 100% fehlende Anteil wurde dem Klinker zugeordnet. Da der Kalkstein in dieser Auswertung als Summe mit dem Calciumhydroxid erfasst wurde (vgl. Abschnitt 6.7.1), musste der Calciumhydroxidgehalt nachträglich abgezogen werden. Hierzu wurde der an Beton C2 bildanalytisch ermittelte Calciumhydroxidgehalt bei allen Betonen von der bildanalytisch ermittelten Summe aus Kalksteingehalt und Calciumhydroxid abgezogen. Diese Vorgehensweise vernachlässigt z. B., dass Calciumhydroxid durch Puzzolane, wie z. B. Flugasche, Trass oder getemperten Ton, verbraucht wird (vgl. Diskussion S. 91).

Zur Abschätzung des Flugascheanteils im Beton wurde der Volumenanteil der Flugasche mit dem Volumenanteil des Zementes ins Verhältnis gesetzt. Über das Verhältnis der Dichten von Zement und Flugasche konnte ein Masseverhältnis von Flugasche zu Zement ausgerechnet werden. Über den Zementgehalt des Betons war anschließend eine Berechnung des Flugaschegehaltes in  $\text{kg/m}^3$  Beton möglich.

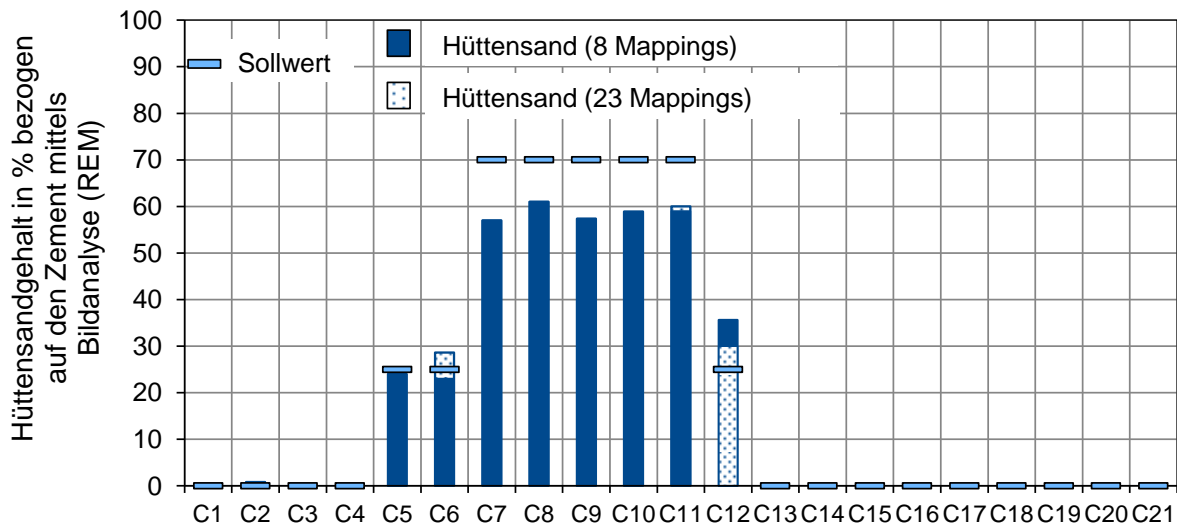
Die Ergebnisse der Flugaschegehaltsbestimmung mit diesem Verfahren sind in **Bild 6-46** dargestellt.



**Bild 6-46** Flugaschegehalt ermittelt an Betonen mittels Bildanalyse an rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen und Element-Mappings

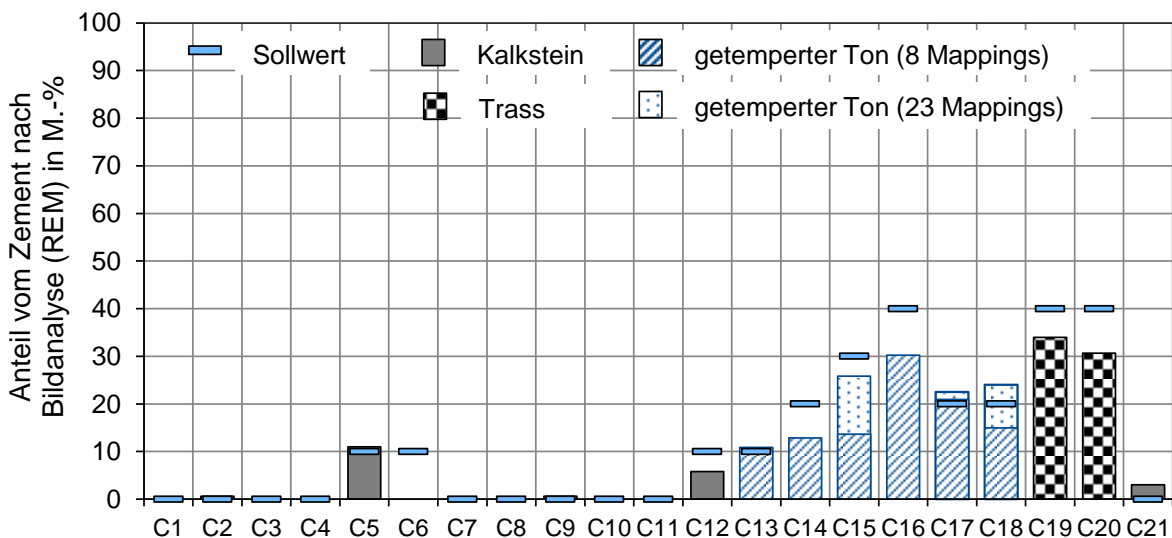
Bei der Durchführung des Verfahrens mit 8 Bildern ergaben sich bei der Bestimmung des Flugaschegehaltes teilweise erhebliche Unter- und Überbestimmungen bei den Proben C3, C6, C17 und C18. Wurde die Flächenanzahl auf 23 Mappings erhöht, so stimmten die Ergebnisse wesentlich besser mit den Rezepturen überein. Dies deutet darauf hin, dass eine Anzahl von 8 Mappings bei der in dieser Arbeit verwendeten Flugasche nicht repräsentativ für den Beton waren. Die Flugasche war mit einem RRSB Lageparameter von rd.  $36 \mu\text{m}$  der Bestandteil mit dem größten Korndurchmesser (vgl. **Tabelle A-1**). Eine Erhöhung der Anzahl der Mappings ist mit einer erhöhten Genauigkeit aber auch mit einem erhöhten Messaufwand verbunden, sodass ein Kompromiss zwischen Messgenauigkeit und Verlässlichkeit gefunden werden musste. Die Weiterentwicklung der EDX-Detektoren in den letzten Jahren hat dazu geführt, dass Mappings mit einer Auflösung von  $1024 \times 800$  Pixeln bereits innerhalb von 20 min mit ausreichenden Signalintensitäten der charakteristischen Elemente aufgenommen werden können. Die Aufnahme von 20-25 Mappings ist unter diesen Bedingungen ein vertretbarer Aufwand, insbesondere, wenn die Flächen automatisiert analysiert werden können.

Die Ergebnisse für die Hüttensandgehaltsbestimmung sind in **Bild 6-47** dargestellt. Bei den Betonen C7 bis C11, die einen CEM III/B-Zement enthielten, wurde der Zementgehalt in einer Größenordnung von 10% unterbestimmt. Knapp 10% der Hüttensandpartikel hatten gemäß **Bild B-2** (Anhang) einen Durchmesser von  $<1,5 \mu\text{m}$  und damit ein Partikelvolumen von  $<2 \mu\text{m}^3$  (Annahme Kugelvolumen). Wie in Abschnitt 6.7 beschrieben, ist die Auflösung der EDX bei sehr kleinen Partikeln unzureichend, da das Anregungsvolumen größer ist, als der eigentliche Messspot. Trotz dieser Fehleranteile ist dieses Verfahren interessant, da es ohne Rückstellproben der Betonausgangsstoffe eingesetzt werden kann und Rückschlüsse auf die Größenordnung der Zementhauptbestandteile zulässt.



**Bild 6-47** Anteil an Hüttensand bezogen auf Zementanteil ermittelt an Betonen mittels Bildanalyse an rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen und Element-Mappings

Die Ergebnisse der Bestimmung des Gehaltes an Kalkstein, Trass und getempertem Ton sind in **Bild 6-48** dargestellt.



**Bild 6-48** Anteil an Kalkstein, getempertem Ton oder Trass bezogen auf Zementanteil ermittelt an Betonen mittels Bildanalyse an rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen und Element-Mappings

Bei der Bestimmung des Anteils an getempertem Ton ergab die Auswertung von 8 Mappings bei Beton C15 eine deutliche Unterbestimmung. Die Auswertung von 23 Mappings verbesserte das Ergebnis wesentlich, sodass der absolute Fehler <10 % betrug. Wie bereits für die Flugasche ausgeführt, kann angenommen werden, dass 8 Mappings diesen Beton nicht hinreichend repräsentativ abbildeten. Insgesamt konnten die Anteile an Trass und getempertem Ton selbst dann mit einem absoluten Fehler <10 % bestimmt werden, wenn parallel Flugasche und getemperter Ton nebeneinander vorlagen. Diese beiden Bestandteile wurden lediglich über die Kornform voneinander

unterschieden, da die Elementzusammensetzung sehr ähnlich war. Ein absoluter Fehler von bis zu 10 % kann jedoch bei geringen Anteilen des Bestandteils im Zement zu großen relativen Fehlern führen. Das Verfahren sollte daher eher als halbquantitatives Verfahren eingeordnet werden.

Die Bestimmung des Kalksteingehaltes (als Zementhauptbestandteil) wurde nur dann durchgeführt, wenn laut Rezeptur kein Kalksteinsplitt als Gesteinskörnung vorlag. Im Gegensatz zu den anderen Zementhauptbestandteilen ließ sich der Kalksteingehalt nicht ohne Korrekturrechnungen ermitteln, da die Bildanalyse aus dem Calcium-Mapping auch Calciumhydroxid erfasst. Diese Korrektur ist jedoch nicht zufriedenstellend, da sich der entstandene Calciumhydroxidgehalt verschiedener Zemente unterscheiden kann und Puzzolane Calciumhydroxid bei ihrer Hydratation verbrauchen. Daher sollte für den Kalksteingehalt ein alternatives Verfahren gefunden werden. Da Ramanpektren eine charakteristische Bande für Carbonate aufweisen, könnte die Kopplung mit Mikroraman-Spektroskopie ggf. eine bessere Quantifizierung von Kalksteinmehl ermöglichen. Dies wäre auch am Rasterelektronenmikroskop, ergänzend zu der EDX-Analyse, denkbar.

Die Bildanalyse nach dem o.g. Verfahren wurde anhand von Betonen bekannter Zusammensetzung erarbeitet und dann auf alle Betone angewendet. Für die Kombination unterschiedlicher Bestandteile dienten teilweise unterschiedliche Elemente als charakteristische Elemente und es mussten unterschiedliche Bildanalyseschritte durchgeführt werden (vgl. **Tabelle 6-6**). Um eine größere Robustheit und Anwenderunabhängigkeit zu erreichen, wäre eine Phasenanalyse, basierend auf größeren Ausschnitten des Spektrums, wünschenswert. Dies erfordert jedoch, dass die Spektren zu jedem Punkt gespeichert werden und für den Anwender verfügbar sind. Statistische Clusteranalysen und künstliche Intelligenz bzw. „maschinelles Lernen“ könnten hier zukünftig einen Beitrag zu einer robusteren Analyse liefern. Da ein Mapping aus 800.000 Spektren besteht und jedes Spektrum wiederum diverse Linien/Elemente beinhaltet, ist zudem eine ausreichende Rechenkapazität erforderlich, um Ähnlichkeiten in diesem mehrdimensionalen System zu erkennen und Phasen zuzuordnen.



## **7 Zusammenfassung und Ausblick**

Die nachträgliche Bestimmung der Betonzusammensetzung ist von Bedeutung, wenn z. B. Mängel oder Schäden an Bauwerken oder Betonwaren vorliegen, die Identität des Betons bzw. die Übereinstimmung mit Vereinbarungen in Frage steht sowie bei Umnutzung oder Revitalisierung von Bauwerken. Die Fragestellungen sind vielfältig und reichen von der Frage nach dem Zementgehalt über Zementarten, Betonzusatzstoffgehalte, w/z-Werte sowie verwendete Betonzusatzmittel und deren Gehalte. Gelegentlich sind auch die Herkunft der Bestandteile sowie das Alter des entsprechenden Betons von Interesse. Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Bestimmung des Zementgehaltes sowie der Abschätzung der Anteile der Zementhauptbestandteile und Betonzusatzstoffe. In diesem Bereich wurden verschiedene Verfahren angewendet und deren Möglichkeiten und Grenzen sowie Verbesserungspotentiale diskutiert.

### **7.1 Nasschemische Bestimmung des Zementgehaltes in Anlehnung an DIN 52170**

Für die nasschemische Analyse des Zementgehaltes wurde die Normenreihe DIN 52170 eingesetzt. Um Fehler des Verfahrens einzuordnen wurde ein Erwartungswert-Konzept angewendet, bei dem die Einzelwerte der Analysenverfahren sowie das Gesamtergebnis der Zementgehaltsbestimmung mit Hilfe der bekannten Betonrezepturen, der Analysen der Ausgangsstoffe sowie dem gebundenen Wasser vorhergesagt werden konnten. Systematische Fehlereinflüsse konnten auf diesem Wege bereits rechnerisch veranschaulicht werden. Hierzu zählten insbesondere die sogenannten Erfahrungs-/Annahmewerte der Norm, die z. B. bei salzsäureunlöslichen Zementhauptbestandteilen (im Wesentlichen Puzzolane), bei Kalksteinmehl als Zementhauptbestandteil, sowie bei teilweise salzsäurelöslichen Gesteinskörnungen zu Fehlern führen. Um die Fehler durch die Erfahrungs-/Annahmewerte der Norm zu verringern, wurde eine Anpassung der Annahmewerte sowie des Schwellwerts zur Berücksichtigung von CO<sub>2</sub> im Beton diskutiert. Eine Erhöhung des CO<sub>2</sub>-Schwellwertes von 0,75 M.-% im Beton auf 1,0 bis 1,5 M.-% könnte die Unterbestimmung des Zementgehaltes bei kalksteinhaltigen Zementen verringern. Auch eine Subtraktion von CO<sub>2</sub> vom gemessenen CO<sub>2</sub>-Gehalt wäre denkbar, um einen kalksteinhaltigen Zement oder einen carbonatisierten Zementstein neben kalksteinhaltiger Gesteinskörnung analysieren zu können. Eine pauschale Anpassung des Schwellwertes bleibt jedoch ein Kompromiss, da im ungünstigen Fall auch Teile eines Kalksteinfüllers (inertter Betonzusatzstoff) auf den Zement angerechnet werden könnten. Eine pauschale Änderung der anderen Annahmewerte (z. B. unlöslicher Rückstand der Gesteinskörnung) ist nicht erfolgsversprechend, da sich die Ausgangsstoffe mineralogisch deutlich unterscheiden können.

Abweichungen zwischen den berechneten Erwartungswerten und experimentell ermittelten Ergebnissen ergaben Hinweise auf den Einfluss der einzelnen Parameter auf die

Zementgehaltsbestimmung und die Robustheit des Verfahrens gegenüber analytischen Ungenauigkeiten. Den größten experimentellen Einfluss auf das Ergebnis der Zementgehaltsbestimmung hatten der unlösliche Rückstand (insbesondere bei weitgehend salzsäureunlöslichen Gesteinskörnungen) sowie der  $\text{CO}_2$ -Gehalt (insbesondere bei carbonatischen Gesteinskörnungen oder kalksteinhaltigen Zementen). Die experimentellen Ergebnisse des Abschnitts 6.2 bestätigten die Erwartungswerte jedoch weitgehend und belegten, dass die nasschemische Zementgehaltsbestimmung gemäß DIN 52170-2 unter ungünstigen Umständen zu sehr großen Fehlern für den Zementgehalt führen kann. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn teilweise säurelösliche Gesteinskörnungen, wie z. B. Basalt, Diabas, leichte Gesteinskörnungen u.v.m., nicht erkannt werden oder wenn Kalkstein bzw. teilweise säureunlösliche Zementhauptbestandteile, wie z. B. Trass, Flugasche oder getemperter Ton als Zementhauptbestandteil im Beton enthalten sind. Zudem muss beachtet werden, dass viele der Betone Flugasche als Betonzusatzstoff enthielten. Durch die Säurelöslichkeit der Hydratationsprodukte der Flugasche und die geringfügige Löslichkeit im nicht hydratisierten Zustand wird ein scheinbar höherer Zementgehalt nachgewiesen. Hierdurch werden Fehler, die zu einer Unterbestimmung im Zementgehalt führen, teilweise ausgeglichen. In flugaschefreien Betonen könnten demnach noch größere Fehler vorliegen als in dieser Arbeit beobachtet.

Um Fehlinterpretationen zu vermeiden, müsste als Konsequenz hieraus, vor einer Zementgehaltsbestimmung nach DIN 52170 sichergestellt werden, dass keine Puzzolane im Zement enthalten sind, kein Kalksteingehalt als weiterer Hauptbestandteil im Zement vorliegt und dass die Gesteinskörnung entweder säureunlöslich ist oder aus Kalkstein bzw. Dolomit besteht. Während Puzzolane ggf. in einem Betonquerschnitt am Licht- oder Rasterelektronenmikroskop identifiziert werden könnten, bleibt die sichere Erkennung einer teilweise säurelöslichen Gesteinskörnung schwierig. Gegebenenfalls wäre hier die Durchführung einer Röntgendiffraktometrie hilfreich, mit der potentiell säurelösliche, kristalline Phasen identifiziert werden könnten. Eine Sammlung potentiell säurelöslicher oder gelbildender Phasen ist in [Min 1966] im Zusammenhang mit der amerikanischen ASTM-Norm zur Zementgehaltsbestimmung angegeben, jedoch könnten weitere Phasen relevant sein. So wurden in dieser Arbeit Nephelin, Melilith, Siderit und Anorthit als (teilweise) säurelösliche Phasen in der verwendeten basaltischen Gesteinskörnung identifiziert. Bei einem Vorhandensein einer säurelöslichen Phase in der Gesteinskörnung oder einem säureunlöslichen Bestandteil in dem Zementstein kann DIN 52170-2 nicht mit den in der Norm angegebenen Annahmewerten angewendet werden.

In einigen Fällen wurden nach DIN 52170-4 (Ausgangsstoffe teilweise oder vollständig vorhanden) bessere Ergebnisse für den Zementgehalt erzielt als nach DIN 52170-2, z. B. bei basaltischer Gesteinskörnung. Allerdings galt dies nicht für alle Betonzusammensetzungen. In einigen Fällen wurden deutlich schlechtere Ergebnisse erzielt als ohne die Berücksichtigung der Ausgangsstoffe. Insbesondere wenn Kalksteinsplitt als Gesteinskörnung im Beton enthalten war, ergaben sich erhebliche Überbestimmungen im

Zementgehalt, die bereits durch die in dieser Arbeit ermittelten Erwartungswerte vorherberechnet werden konnten. Besonders stark ausgeprägt war dieser Effekt, wenn Kalksteinsplitt als Gesteinskörnung und Puzzolane im Zement vorlagen.

Um den Zementgehalt mit Hilfe der nasschemischen Analyse in Anlehnung an die Normenreihe DIN 52170 bestimmen zu können, müssen demnach viele Randbedingungen erfüllt sein, die teilweise über die Anforderungen der Norm hinausgehen. Um Fehlbestimmungen und Fehlinterpretationen zu vermeiden, muss die Erfüllung dieser Randbedingungen im Vorfeld bzw. im Laufe der Analyse überprüft werden. Die Komplexität sowie der Aufwand der Verfahrensauswahl sind in **Bild 7-1** dargestellt.



könnte die Anwendbarkeit/Verlässlichkeit dieses Verfahren ggf. erweitert/verbessert werden. Dies würde auch die Anwendung der nasschemischen Abschätzung des Hütensandgehaltes ohne klassische Rückstellprobe ermöglichen. Ein Lösungsansatz hierzu wird in dem Forschungsvorhaben IGF 19475 N untersucht, in dem die Gesteinskörnung mittels elektrodynamischer Fragmentierung aus dem Beton extrahiert und mittels Dichtentrennung vom Zementstein abgetrennt werden soll. **Bild 7-2** zeigt ein Ergebnis für die Gesteinskörnungsfractionen 16 bis 4 mm eines Betons mit Basalt als Gesteinskörnung.



**Bild 7-2** Aus einem Beton mittels elektrodynamischer Fragmentierung und Dichtentrennung gewonnene Gesteinskörnung; Fraktion 16 bis 4 mm

In diesem Beispiel konnte die Grobfraction der Gesteinskörnung sehr sauber aus dem Beton extrahiert werden. Der Restzementgehalt wurde über eine Mischungsrückberechnung ermittelt und betrug in der Fraktion 4 bis 16 mm weniger als 0,1 M.-%. Sollte sich dieser Effekt für alle Betone und Gesteinskörnungen bestätigen, so könnten Fehler durch fehlende Rückstellproben der Gesteinskörnung reduziert werden.

## 7.2 Mischungsrückberechnung

Die Mischungsrückberechnung kann nur dann durchgeführt werden, wenn alle Ausgangsstoffe des Betons als repräsentative Rückstellproben zur Verfügung stehen. Dieser Fall ist in der Schadensanalytik eher selten, bietet jedoch in der Eigen-/ Produktüberwachung sowie im Bereich Forschung und Entwicklung die Möglichkeit sowohl den Zementgehalt als auch die Anteile der Betonzusatzstoffe oder sogar der Zementhauptbestandteile zu ermitteln (sofern diese als Rückstellproben zur Verfügung stehen). Die Vorteile des Verfahrens sind die relativ schnelle Analytik und der hohe Informationsgehalt, da neben dem Zementgehalt noch Anteile weiterer Zementhauptbestandteile und Betonzusatzstoffe abgeschätzt werden können. Die Ergebnisse in Abschnitt 6.5 zeigen, dass auch dieses Verfahren erwartungsgemäß eine gewisse Unsicherheit aufweist, insbesondere für Bestandteile mit sehr geringen Massenanteilen im Beton. Im Vergleich zu dem nasschemischen Verfahren (ohne Verfügbarkeit der Ausgangsstoffe) wurden tendenziell bessere Ergebnisse für die Betone C13 bis C21, die Puzzolane im

Zement oder Basalt als Gesteinskörnung enthielten, erzielt. Bei den anderen Betonen wurden teilweise vergleichbar große Fehler gefunden. Bei carbonatisierten Betonen muss gegebenenfalls, ebenso wie bei der nasschemischen Analyse, ein veränderter  $\text{CO}_2$ -Gehalt bei der Bestimmung des Kalksteingehaltes berücksichtigt werden. Betone, die äußeren Angriffen ausgesetzt waren, z. B. Säure- oder Sulfatangriff, könnten zumindest oberflächennah in ihrer Zusammensetzung verändert sein. In diesem Fall sollte der Oberflächenbereich ggf. von der Analyse ausgeschlossen werden. Diese Einschränkung gilt jedoch in vergleichbarer Weise auch für die anderen Verfahren der Betonanalytik.

### **7.3 Bildanalytische Bestimmung des Zementgehaltes**

Für die Durchführung der Analysen wurden aus einem Betonwürfel mit einer Kantenlänge von 15 cm drei Scheiben mit einer Dicke von ca. 1,5 cm herausgesägt. Die Proben wurden senkrecht zur Herstelloberseite gesägt, sodass eine ggf. ungleiche Verteilung von Gesteinskörnern in Folge von z. B. Sedimentation erkennbar wäre. Auf der Betonscheibe wurde eine Fläche von 10 cm x 10 cm mittels  $\mu$ -RFA abgerastert. Je Beton wurden 2 bis 3 dieser Scheiben analysiert, um eine möglichst repräsentative Fläche des Betons zu untersuchen. Diese  $\mu$ -RFA-Messungen wurden durch die FH Münster durchgeführt. Die Punktauflösung betrug 25  $\mu\text{m}$  und die Schrittweite 50  $\mu\text{m}$ . Die daraus erhaltenen Spektren wurden als Elementverteilungsbilder abgespeichert und als Bitmap-Datei zur Verfügung gestellt.

Die Auswertung der Elementverteilungsbilder erfolgte bildanalytisch mit Hilfe der freien Software „ImageJ“ [Ima 02.05.2013]. Die verschiedenen Gesteinskörnungsarten unterschieden sich signifikant in ihren Zusammensetzungen. Während der Rheinkies überwiegend aus  $\text{SiO}_2$  bestand, enthielt der Kalksteinsplitt überwiegend  $\text{CaO}$  und der Basalt mit Rheinkiessand überwiegend eine Mischung aus  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{MgO}$  (vgl. **Tabelle A-3**). Demnach unterschieden sich auch die Konzentrationsgradienten zwischen Zementstein und Gesteinskörnung je nach Gesteinsart. Aus diesem Grund war es nicht möglich eine einheitliche, schwellwertbasierte Auswertung für alle verwendeten Gesteinskörnungen zu verwenden. Daher wurde je Gesteinskörnungsart eine Auswertestrategie entwickelt und auf alle Betone dieser Art angewendet. Die Ergebnisse dieser Methode lieferten annähernd quantitativ die Bindemittelgehalte der Betone, also die Summe aus Zementgehalt und Flugasche als Betonzusatzstoff. Die Standardabweichung der Abweichungen vom Bindemittelgehalt betrug über alle Betone rd.  $\pm 8 \text{ M.-%}$ . Insbesondere bei den Betonen, die in der nasschemischen Zementgehaltsbestimmung größere Fehlbestimmungen zeigten, z. B. bei Anwesenheit von basaltischer Körnung oder puzzolanhaltigen Zementen, wies das bildanalytische Verfahren geringere Abweichungen von den Rezepturgehalten auf. Im Gegensatz zu den vorgenannten Verfahren kommt die bildanalytische Methode zur Zementgehaltsbestimmung auf Basis der  $\mu$ -RFA zudem ohne Rückstellproben der Betonbestandteile aus. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist, dass mittels  $\mu$ -RFA Hinweise auf Konzentrationsgradienten

durch z. B. äußere Angriffe von Chlorid oder Sulfat gewonnen werden könnten. Die Bildanalyse zur Bestimmung des Zementgehaltes ist demnach ein vielversprechendes Verfahren. Die Untersuchungen wurden an üblichen Betonrezepturen durchgeführt. Bislang ist jedoch noch unbekannt, ob die Punktauflösung der Technik sowie die Schrittweite zwischen den Pixeln auch bei Betonen ausreichend ist, die erhöhte Mehlkornanteile der Gesteinskörnung ( $<63\text{ }\mu\text{m}$ ) aufweisen, z. B. bei Betonen mit B/C-Sieblinien. Des Weiteren muss untersucht werden, inwieweit ein breiteres Spektrum an w/z-Werten oder künstlich eingebrachten Luftporen die Zementgehaltsbestimmung beeinflusst. Zudem sind aktuell verschiedene Bildauswerteroutinen je nach Gesteinsart notwendig. Eine universellere Phasenidentifikation, auch bei unterschiedlichen Gesteinskörnungen, wäre wünschenswert. In dem Forschungsvorhaben IGF 19475 N werden diese Fragestellungen aufgegriffen. Für die Phasenanalyse werden z. B. Ansätze aus der Cluster-Analyse eingesetzt. Zudem wird versucht, die Sieblinie einer Gesteinskörnung nachträglich am Beton zu ermitteln. Die Ergebnisse dieses Vorhabens werden weitere Hinweise zu der Anwendbarkeit des Verfahrens liefern. Die vorliegenden Ergebnisse deuten bereits an, dass insbesondere die Erfassung von Gesteinsmehlanteilen von feinkornreichen Gesteins-Sieblinien, z. B. C-Sieblinien, die einen Anteil von bis zu 21 Vol.-% kleiner  $250\text{ }\mu\text{m}$  enthalten [DIN 1045-2:2008], eine Herausforderung darstellen können.

#### **7.4 Bestimmung des Wassergehaltes (Zugabewasser) von Betonen**

Die Bestimmung des Wassergehaltes von Betonen wurde nach einem Trocknungs-Sättigungsverfahren durchgeführt. Betonscheiben mit einer maximalen Dicke von 3 cm wurden schrittweise bei  $40^{\circ}\text{C}$ ,  $105^{\circ}\text{C}$  und  $520^{\circ}\text{C}$  getrocknet, sodass neben dem freien Wasser auch das Wasser der Hydratphasen, z. B. Ettringit, CSH-Phasen, Calciumhydroxid, freigesetzt wurde. Anschließend wurden diese Betonscheiben mit Wasser gesättigt, die Wasseraufnahme ermittelt und auf das Volumen des Prüfkörpers bezogen. Die Wasseraufnahme entsprach in erster Näherung dem Wassergehalt des Betons. Da alle Gesteinskörnungen vor der Betonherstellung bei  $60^{\circ}\text{C}$  ofengetrocknet wurden, entsprachen die Wassergehalte der Betone den Zugabewassergehalten. Bei allen in dieser Arbeit untersuchten Betonen lag der Fehler der Wassergehaltsbestimmung  $<17\text{ kg/m}^3$ , die Standardabweichung der Fehler betrug  $\pm 4,3\text{ kg/m}^3$ . Dies entspricht einer Standardabweichung der relativen Fehlern von  $\pm 2,3\text{ }\%$ .

Eine Bestimmung des w/z-Wertes über den Quotienten aus experimentell ermitteltem Wassergehalt und z. B. nasschemisch ermitteltem Zementgehalt muss kritisch hinterfragt werden, da insbesondere bei entgegengesetzt wirkenden Fehlerabweichungen massive Fehlbestimmungen auftreten könnten. Betrag der relative Fehler im Zementgehalt nach DIN 52170-2 weniger als 15%, so konnte der w/z-Wert (ohne Anrechnung der Flugasche als Betonzusatzstoff) mit einer Genauigkeit von  $<0,10$  ermittelt werden. Bei Verwendung der bildanalytisch ermittelten Bindemittelgehalte lag die maximale

Abweichung von den äquivalenten w/z-Werten bei 0,07 und die Standardabweichung betrug 0,04.

## **7.5 Nasschemische Abschätzung des Hüttensandgehaltes an Betonen**

Hüttensand ist neben Portlandzementklinker derzeit in Deutschland der am häufigsten verwendete Zementhauptbestandteil. Eine Abschätzung des Hüttensandgehaltes an Betonen kann daher bereits einen Hinweis auf die verwendete Zementart geben. Bislang ist in Deutschland kein Verfahren hierzu etabliert. An Zementen wird der Hüttensandgehalt aktuell häufig nach [CEN/TR 196-4:2007] (selektives Lösen mit EDTA und  $\text{HNO}_3$ ) ermittelt. In Abschnitt 6.6 wurde untersucht, ob und wie dieses Verfahren auf Betone angewendet werden kann. Das Verfahren setzt voraus, dass nicht hydratisierter Hüttensand in der verwendeten EDTA-Lösung nahezu unlöslich und in der verdünnten Salpetersäure löslich ist. Weiterhin setzt es voraus, dass andere Zementbestandteile wie z. B. Kalkstein oder Puzzolane in der EDTA-Lösung und verdünnter  $\text{HNO}_3$  gleichermaßen löslich bzw. unlöslich sind. Der hydratisierte Hüttensandgehalt entspricht dann etwa der Differenz der unlöslichen Rückstände. Um den ursprünglich im Zement enthaltenen Hüttensandgehalt am Beton ermitteln zu können, muss bei Anwendung dieses Verfahrens die Löslichkeit des hydratisierten Hüttensandes in den beiden Medien bekannt sein. Angaben in der Literatur [Luk; Gla 1988], [Koc 2009] sowie die eigenen Untersuchungen in Abschnitt 6.1 zeigen, dass der lösliche Anteil hydratisierter Hüttensande häufig in einer Größenordnung von 40 bis 60% liegt. Alle Hüttensandgehalte der in dieser Arbeit analysierten Betone wurden daher mit einer angenommenen Löslichkeit von 50% verrechnet.

Die Ergebnisse in Abschnitt 6.6 zeigen, dass die Löslichkeiten der Gesteinskörnungen einen entscheidenden Einfluss auf die Bestimmung des Hüttensandgehaltes haben. Dieses Lösungsverhalten der Gesteinskörnungen muss berücksichtigt werden, da andernfalls mit Über- oder auch Unterbestimmungen im Hüttensandgehalt gerechnet werden muss, je nachdem ob die Gesteinskörnung stärker in EDTA oder in  $\text{HNO}_3$  löslich ist. Daraus ergibt sich, dass die Gesteinskörnung als repräsentative Rückstellprobe vorliegen muss, um diese Analytik zielführend einsetzen zu können. Ist diese Voraussetzung erfüllt, so lässt sich die Größenordnung des Hüttensandgehaltes mit dem Verfahren abschätzen. Die Fehler lagen in der Größenordnung von  $\pm 10$  M.-% bezogen auf den Zement. Eine Ausnahme bildeten die beiden Betone, die basaltische Gesteinskörnung enthielten, in denen Hüttensandgehalte von 20-30% ermittelt wurden, obwohl die verwendeten Zemente keinen Hüttensand enthielten. Ursächlich ist die deutlich verschiedene Löslichkeit der basaltischen Gesteinskörnung in EDTA und  $\text{HNO}_3$ , deren Auswirkung auch durch die Korrekturrechnung nicht vollständig ausgeglichen werden konnte. Bei Gesteinskörnungen mit ähnlichem Verhalten muss demnach mit größeren Unsicherheiten gerechnet werden. Überbestimmungen ohne Anwesenheit von Hüttensand ließen sich jedoch verhindern, indem zunächst qualitativ (z. B. mikroskopisch) auf die Anwesenheit von Hüttensand geprüft wird. Ist qualitativ kein Hüttensand nachweisbar, könn-



te auf die quantitative Bestimmung verzichtet werden. Vorteil des Verfahrens ist die einfache Anwendung ohne aufwändige apparative Analytik. Es liefert jedoch aufgrund der oben genannten Unsicherheiten sowie der notwendigen Annahmen zur Löslichkeit des hydratisierten Hüttensands nur eine grobe Abschätzung des Hüttensandgehaltes.

## **7.6 Bildanalytische Abschätzung der Zementart**

Neben dem Hüttensandgehalt sind oft auch weitere Zementhauptbestandteile und Betonzusatzstoffe im erhärteten Beton von Interesse. Bislang stand für deren Quantifizierung kein Verfahren zur Verfügung. Einige Zementhauptbestandteile, wie z. B. Hüttensand, Flugasche oder Trass, können qualitativ am Rasterelektronenmikroskop an Anschliffen von erhärteten Betonen identifiziert werden. Auf dieser Grundlage wurde in Abschnitt 6.7 ein Verfahren mit dem Ziel abgeleitet, die Zementhauptbestandteile und Betonzusatzstoffe quantitativ zu erfassen.

Da sich die Betonbestandteile insbesondere durch die unterschiedlichen Gesteinskörnungen nicht ausreichend in Sekundärelektronen- bzw. Rückstreuелеktronenbildern unterscheiden, wurden Elementverteilungsbilder mittels EDX am Rasterelektronenmikroskop aufgenommen. Je Beton wurden mindestens 8 Flächen mit einem Bildausschnitt von je (220 x 180)  $\mu\text{m}$  mit 1024 x 800 Pixeln analysiert. Diese wurden bildanalytisch, ähnlich wie bei der Bestimmung des Zementgehaltes in Abschnitt 6.3, ausgewertet. Hierbei wurde der Volumenanteil des Zementsteins inkl. nicht hydratisierter Zementhauptbestandteile für jedes Bild in den Volumenanteil wasserfreien Zements umgerechnet. Anschließend wurden die Volumenanteile der einzelnen Zementhauptbestandteile auf diesen ermittelten Zementanteil bezogen. Über die Dichte der Zementhauptbestandteile wurden die Volumenanteile in Massenanteile umgerechnet.

Für den Flugaschegehalt wurden bei der Durchführung mit 8 Mappings je Beton teilweise erhebliche Unter- und Überbestimmungen beobachtet, die darauf zurückgeführt werden konnten, dass die Anzahl der ausgewerteten Fläche zu gering war. Bei einer Auswertung mit 23 Mappings stimmten die Ergebnisse und die tatsächlichen Flugaschegehalte in den Proben wesentlich besser überein. Dieser Effekt war bei der Flugasche stärker ausgeprägt als bei den anderen Zementhauptbestandteilen, da diese der größte Bestandteil im Bindemittel war, was z. B. anhand des größten RRSB Lageparameter von rd. 36  $\mu\text{m}$  nachvollzogen werden kann. Eine Erhöhung der Anzahl der Mappings ist mit einer erhöhten Genauigkeit aber auch mit einem erhöhten Messaufwand verbunden, sodass ein Kompromiss zwischen Messgenauigkeit und Verlässlichkeit gefunden werden musste. Mit modernen EDX-Detektoren kann ein Elementverteilungsbild mit der o. g. Auflösung bereits innerhalb von rd. 20 min mit ausreichenden Signalintensitäten der charakteristischen Elemente aufgenommen werden, sodass die Aufnahme von 20 bis 25 Mappings vertretbar erscheint.

Der Hüttensandgehalt der Zemente konnte mit diesem Verfahren mit maximaler Abweichung von rd.  $\pm 13$  M.-% abgeschätzt werden. Diese maximale Abweichung trat bei

den Hochofenzementen mit 70 M.-% Hüttensand auf. Hier wurde der Hüttensandgehalt systematisch unterbestimmt. Eine Ursache für diese Unterbestimmung könnte die Auflösung des Verfahrens sein. Obwohl die Pixelgröße bei den verwendeten Einstellungen nur  $(0,2 \times 0,2) \mu\text{m}$  betrug, muss von einem größeren analysierten Volumen ausgegangen werden. Am Beispiel von Ettringit wurde schon mittels Monte-Carlo Simulation berechnet, dass das analysierte Volumen bei einer Beschleunigungsspannung von 10-20 keV in einer Größenordnung von 1 bis  $100 \mu\text{m}^3$  liegt [Won; Bue 2006]. Während ein überwiegender Teil der Hüttensandpartikel, unter Annahme eines Kugelvolumens, Partikelvolumina von  $> 1800 \mu\text{m}^3$  aufwies (Lageparameter  $x' = 15,1 \mu\text{m}$ ) und demnach gut nachweisbar waren, hatten rd. 10% der Partikel ein Partikelvolumen von  $< 2 \mu\text{m}^3$  und lagen damit an der unteren Grenze der Volumenauflösung. Im Gegensatz zu dem zuvor diskutierten nasschemischen Verfahren kann diese Analyse jedoch ohne Rückstellproben der Ausgangsstoffe durchgeführt werden.

Auch für die Abschätzung des Anteils an getempertem Ton waren teilweise mehr als 8 Analysenflächen notwendig, um einen repräsentativen Anteil des Zementsteins zu erfassen. Wie bereits für die Flugasche beschrieben, wurden für einzelne Betone Elementverteilungsbilder ergänzt, sodass 23 Analysenflächen zur Verfügung standen. Bei diesen Betonen wurden Abweichungen  $< 5 \text{ M.-%}$  gegenüber den tatsächlichen Tongehalten ermittelt. Bei einer geringeren Anzahl an Analysenflächen waren die Abweichungen entsprechend größer. Die Trassgehalte konnten mit Abweichungen  $< 10 \text{ M.-%}$  ermittelt werden. In der Tendenz wurden die Gehalte an Trass und getempertem Ton, ähnlich wie der Hüttensand, unterbestimmt, was vermutlich mit der bereits diskutierten Volumenauflösung der Technik zusammen hängt.

Der Kalksteingehalt der Zemente wurde nur bei Betonen ermittelt, die keinen Kalksteinsplitt als Gesteinskörnung enthielten. Im Gegensatz zu den anderen Zementhauptbestandteilen ließ sich der Kalksteingehalt nicht ohne Korrekturrechnungen ermitteln, da die Bildanalyse aus dem Calcium-Mapping auch Calciumhydroxid erfasste. An Beton C2 (Portlandzement) wurde der Flächenanteil von Calciumhydroxid ermittelt und von den ermittelten Flächenanteilen (Kalkstein + Calciumhydroxid) der anderen Betone abgezogen. Dieses Verfahren ist jedoch relativ unsicher, da der entstehende Calciumhydroxidgehalt von der Zementzusammensetzung abhängig ist und Puzzolane Calciumhydroxid bei ihrer Hydratation verbrauchen. Auch das Alter und der Hydratationsfortschritt beeinflussen den Calciumhydroxidgehalt der Betone. Ein alternativer Ansatz zur Erfassung von Kalkstein könnte die Mikro-Raman-Spektroskopie liefern, die eine charakteristische Bande für Carbonate aufweist. Eine Bestimmung über den  $\text{CO}_2$  – Gehalt des Betons wäre ebenfalls denkbar, sofern eine carbonatische Gesteinskörnung sowie carbonatisierte Bereiche des Betons ausgeschlossen werden können.

Die Fehler der bildanalytischen Abschätzung der Anteile der Zementhauptbestandteile lagen, insbesondere bei einer Anzahl von weniger als 10 Analysenflächen, in einer Größenordnung von bis zu 10 M.-%. Dies kann bei geringen Anteilen des Bestandteils

im Zement zu großen relativen Fehlern führen, weshalb das Verfahren bislang eher als halbquantitatives Verfahren eingeordnet werden müsste, da eine trennscharfe Unterscheidung zwischen Zementarten insbesondere in Grenzbereichen noch nicht möglich ist. Eine Anzahl an 23 Analysenflächen konnte die Fehler in der Regel verringern, da eine repräsentativere Probenfläche analysiert und die Streuung der Ergebnisse verringert wurde. In Hinblick auf repräsentativere Analysenflächen besteht auch noch weiteres Potential, indem keine vollständigen Flächen-Mappings durchgeführt, sondern z. B. die EDX-Analysen an die Rückstreuelektronenbilder gekoppelt werden [Bor; Klu 2017]. Zusammenhängende, homogene Flächen des gleichen Rückstreukoeffizienten müssten nicht mit vielen EDX-Messpunkten analysiert werden. Die Messzeit könnte hierdurch verringert, bzw. die Analysenflächen vergrößert und die Zählstatistik verbessert werden. Zudem könnten Phasenanalysen auf Basis der vollständigen Spektren, z. B. mit Hilfe „maschinellen Lernens“, ausgewertet und hierdurch ggf. eine genauere Auswertung erreicht werden.

## 8 Literatur

### 8.1 Zitierte Normen

- [ASTM C 856a] *Standard Practice for Petrographic Examination of Hardened Concrete, ASTM C 856a:2018*
- [ASTM C 1084:2010] *Standard Test Method for Portland-Cement Content of Hardened Hydraulic-Cement Concrete, ASTM C 1084:2010*
- [BS 1881-124:2015] *Testing concrete, Part 124: Methods for analysis of hardened concrete, BS 1881-124:2015*
- [BS 1881-211:2015] *Testing concrete, Part 211: Procedure and terminology for the petrographic examination of hardened concrete, BS 1881-211:2015*
- [CEN/TR 196-4:2007] *Prüfverfahren für Zement, Teil 4: Quantitative Bestimmung der Bestandteile ; Deutsche Fassung CEN/TR 196-4:2007*
- [DIN EN 206-1:2000] *Beton, Teil 1: Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität ; Deutsche Fassung EN 206-1:2000*
- [DIN EN 196-2:2013] *Prüfverfahren von Zement, Teil 2: Chemische Analyse von Zement ; Deutsche Fassung EN 196-2:2013*
- [DIN 1045-2:2008] *Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton, Teil 2: Beton - Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität ; Anwendungsregeln zu DIN EN 206-1; DIN 1045-2:2008*
- [DIN EN 197-1:2011] *Zement, Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement ; Deutsche Fassung EN 197-1:2011*
- [DIN 1164-1:1994] *Zement, Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen; DIN 1164-1:1994*
- [DIN EN 13639:2006] *Bestimmung des Gesamtgehalts an organischem Kohlenstoff in Kalkstein, Deutsche Fassung EN 13639:2017*
- [DIN 52170-2:1980] *Bestimmung der Zusammensetzung von erhärtetem Beton, Teil 2: Salzsäureunlöslicher und kalkstein- und/oder dolomithaltiger Zuschlag Ausgangsstoffe nicht verfügbar*
- [DIN 52170-3:1980] *Bestimmung der Zusammensetzung von erhärtetem Beton, Teil 3: Salzsäureunlöslicher Zuschlag Ausgangsstoffe nicht verfügbar*

- [DIN 52170-4:1980] *Bestimmung der Zusammensetzung von erhärtetem Beton, Teil 4: Salzsäurelöslicher und/oder -unlöslicher Zuschlag Ausgangsstoffe vollständig oder teilweise Verfügbar*
- [DIN 52170-1:1980] *Bestimmung der Zusammensetzung von erhärtetem Beton, Teil 1: Allgemeines, Begriffe, Probenahme, Trockenrohdichte*

## 8.2 Zitierte Fachliteratur

- [WIN2016] 04.10.2018. <https://www.win-ev.org/verband/news/details/steinkohlenflugasche-als-sekundaerrohstoff-ausreichend-verfuegbar>
- [Bar; Ing 2013] Barnes, R.; Ingham, J.. *The chemical analysis of hardened concrete: results of a "round robin" trial: Part 1*. Concrete 2013, **47**, S. 45-48
- [BDZ 1985] BDZ, Bundesverband der Deutschen Zementindustrie. *Zahlen der Zementindustrie: Ausgabe 1985 (Zahlen und Daten 1984-1985)*. 1985
- [Ben; De ; Lot 2010] Ben Haha, M.; De Weerd, K.; Lothenbach, B.. *Quantification of the degree of hydration of fly ash*. Cement and Concrete Research 2010, **40**, S. 1620-1629
- [Bin 2004] Binder, G.. *Bestimmung der Bindemittelgehalte von Altbetonen mit Hilfe der chemischen Analytik: Erfahrungen aus der Praxis*. Beton 2004, **54**, S. 188-195
- [Boo; Rec; Bök 2014] Boos, P.; Recker, M.; Bökamp, N.. *Zementgehaltsbestimmung an Bauwerksbetonen - Ursache für häufige Zementgehaltsunterschreitungen bei Laboruntersuchungen*. HeidelbergCement: Newsletter Technik 2014, **19**, S. 8-14
- [Bor; Klu 2017] Bornefeld, M.; Kluge, W.. *New way of evaluation of composite cements*. Cement International 2017, **15**, S. 62-65
- [Bos; Ang; Wag; Els 2017] Boschmann Käthler, C.; Angst, U. M.; Wagner, M.; Elsener, B.. *Image analysis for determination of cement content in concrete to improve accuracy of chloride analyses*. Cement and Concrete Research 2017, **99**, S. 1-7
- [Bro 2004; 2005] Brouwers, H.J.H.. *The work of Powers and Brownnyard revisited: Part 1: Part 2:*. Cement and Concrete Research 2004; 2005, **34**; **35**, S. 1697-1716; 1922-1936

- [Chi; Gui; Gal; Váz 1994] Chinchón, S.; Guirado, F.; Galí, S.; Vázquez, E.. *Cement content in concretes made with aluminous cement*. Materials and Structures 1994, **27**, S. 285-287
- [Chi; Lóp; Sán; Gin; Váz; Yag 1989] Chinchón, J.S.; López-Soler, A.; Sánchez-Reyes, A.; Ginjaume, M.; Vázquez, E.; Yagüe, A.. *Quantification of fly ash in cements and mortars by means of gamma spectrometry*. Cement and Concrete Research 1989, **19**, S. 173-176
- [Del 1847] Delesse, A. E. *Procéde mécanique pour déterminer la composition des roches*. C.R. Acad. Sci. 1847, **25**, S. 544-545
- [Dem; Ver; Haw; Gou 1980] Demoulian, E.; Vernet, E.; Hawthorn, F.; Gourdin, P.. *Détermination de la teneur en laitier dans les ciments par dissolutions sélectives: Slag content determination in cements by selective dissolutions*. 7th International Congress on the Chemistry of Cement : Principal Reports I (International Congress on the Chemistry of Cement : 7 Paris 1980) 1980, S. III/151-156
- [Des; Mün; Win; Lot 2012] Deschner, F.; Münch, B.; Winnefeld, F.; Lothenbach, B.. *Quantifizierung des Flugaschegehaltes in Mischzementen mittels Bildanalyse von Rückstreuелектроненbildern*. Gesellschaft Deutscher Chemiker, GDCh (Hrsg): Tagung Bauchemie der GDCh-Fachgruppe Bauchemie, 11. und 12. Oktober 2012 in Dübendorf (Dübendorf 11.-12.10.2012). Frankfurt / M. : Gesellschaft Deutscher Chemiker, GDCh, 2012 (GDCh-Monographie 45) 2012, **9**, S. 22-27
- [Dor 1997] Dorner, H.W.. *Quantitative Bestimmung der Zusammensetzung von erhärtetem Beton*. ConChem-Journal 1997, **5**, S. 95-103
- [Els; Len; Aar; Que; Smo 1995] Elsen, J.; Lens, N.; Aarre, T.; Quenard, D.; Smolej, V.. *Determination of the w/c ratio of hardened cement paste and concrete samples on thin sections using automated image analysis techniques*. Cement and Concrete Research 1995, **25**, S. 827-834
- [Ern 1987] Erntroy, H.C.. *The determination of clinker content of composite cements*. Zement-Kalk-Gips 1987, **40**, S. 270-272
- [Fig; Bow 1971] Figg, J.W.; Bowden, S. R.. *The Analysis of Concretes*. London: HM Stationary Office 1971

- [Fre 1991] French, W.J.. *Comments on the determination of the ratio of GGBS to portland cement in hardened concrete*. Concrete 1991, **25**, S. 33-36
- [Fre 1992] French, W.J.. *Determination of the ratio of pfa to portland cement in hardened concrete*. Concrete 1992, **26**, S. 43-45
- [Fre; Müh 1970] Frevert, E.; Mühlberger, F.. *Zerstörungsfreie Feststellung des Zementgehaltes von Beton*. Isotopenpraxis 1970, **6**, S. 18-20
- [Gab; Prê; Mon; Hen; Rob; Tou 2017] Gaboreau, S.; Prêt, D.; Montouillout, V.; Henoq, P.; Robinet, J.-C.; Tournassat, C.. *Quantitative mineralogical mapping of hydrated low pH concrete*. Cement and Concrete Composites 2017, **83**, S. 360-373
- [Gät 2004] Gätje, B.. *Nachträgliche Ermittlung betontechnologischer Parameter an Zementstein, Mörtel und Betonen unbekannter Zusammensetzung*. Herdecke: GCA-Verl. 2004
- [Gog 1995] Goguel, R.. *A New Consecutive Dissolution Method for the Analysis of Slag Cements*. Cement Concrete and Aggregates 1995, **17**, S. 84-91
- [Gra 1995] Grantham, M. G.. *Determination of Slag and Pulverized Fuel Ash in Hardened Concrete - The Method of Last Resort Revisited*. Cement Concrete and Aggregates 1995, **17**, S. 76-78
- [Ham 2007] Hammer, M.. *Entwicklung mineralogischer Färbetechniken und ihre Anwendung auf spezifische Betonphasen zur Analyse der Zusammensetzung von zementgebundenen Baustoffen*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg: 2007
- [Him 1978] Hime, W.G.. *Cement content*. American Society for Testing and Materials, ASTM, Hrsg. Significance of tests and properties of concrete and concrete-making materials. Philadelphia, Pa., 1978 (ASTM special technical publication 169-B) 1978
- [Him 2006] Hime, W. G.. *Analyses for Cement and Other Materials in Hardened Concrete*. American Society for Testing and Materials, ASTM, Hrsg. Significance of tests and properties of concrete and concrete-making materials : STP 169D. Philadelphia, Pa., 2006 (ASTM special technical publication 169-D) 2006
- [Hoo; Rog 1995] Hooton, R. D.; Rogers, C. A.. *Determination of Slag and Fly Ash Content in Hardened Concrete*. Cement, Concrete and Aggregates 1995, **17**, S. 55-60

- [Ibr; Els; Aba 2004] Ibrahim, I.; Elser, H.; Abadir, M.. *The use of thermal analysis in the approximate determination of the cement content in concrete*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2004, S. 713-718
- [Ima 02.05.2013] Image analysis software, ImageJ Version 1.46r.  
<http://imagej.net/Fiji/Downloads>. 02.05.2013
- [Kas; Kas; Mat 1986] Kasai, Y.; Kasai, J.; Matsui, I.. *Examination on test method for cement content in hardened concrete by sodium gluconate*. Review of the 40th General Meeting/Technical Session 1986, S. 186-189
- [Koc 2009] Kocaba, V.. *Development and Evaluation of Methods to Follow Microstructural Development of Cementitious Systems Including Slags*. EPFL Zürich: Dissertation 2009
- [Lar; Hei 1997] Larbi, J.A.; Heijnen, W.M.M.. *Determination of the cement content of five samples of hardened concrete by means of optical microscopy*. Heron 1997, **42**, S. 125-138
- [Li; Guo; Li 2017] Li, Y.; Guo, W.; Li, H.. *Method to calculate Cement Content in hardened Concrete based on Theory of Carbonization*. ACI Materials Journal 2017, **114**, S. 245-251
- [Lin; Lóp; Chi 2009] Linares, L.; López-Atalaya, M.; Chinchón, S.. *Cement content determination through selective stain in hardened concrete*. Cement and Concrete Research 2009, **39**, S. 1105-1109
- [Lin; Zan; Mül; Wol; Sch 2000] Linß, E.; Zange, R.; Müller, A.; Wollenberg, G.; Scheibe, H.-P.. *Leistungsfähigkeit der Schallimpulszerkleinerung für die Präparation von Mörtel- und Betonproben*. 14. Internationale Baustofftagung : 20.-23. September 2000 Weimar 2000
- [Li; Roy; Kum 1985] Li, S.; Roy, D. M.; Kumar, A.. *Quantitative determination of pozzolanas in hydrated systems of cement or Ca(OH)<sub>2</sub> with fly ash or silica fume*. Cement and Concrete Research 1985, **15**, S. 1079-1086
- [Luk; Gla 1988] Luke, K.; Glasser, F.P.. *Internal chemical evolution of the constitution of blended cements*. Cement and Concrete Research 1988, **18**, S. 495-502
- [Luk; Gla 1987] Luke, K.; Glasser, F.P.. *Selective dissolution of hydrated blast furnace slag cements*. Cement and Concrete Research 1987, **17**, S. 273-282



- [Mac; Dav 1985] MacIver, J. R.; Davis, D. E.. *A rapid method for the detection and semi-quantitative assessment of milled granulated blastfurnace slag in hardened concrete*. Cement and Concrete Research 1985, **15**, S. S. 545-548
- [Min 1966] Minnick, L.J.. *Cement content*. American Society for Testing and Materials, ASTM, Hrsg. Significance of tests and properties of concrete and concrete-making materials. Philadelphia, Pa., 1966 (ASTM special technical publication 169-A) 1966
- [Möl; Grö 2015] Möller, H.; Gröll, C.. *Einsatz von Nanomarkern in der Baustoffproduktion und zur Produktcharakterisierung*. Weimar, 2015. 19. Internationale Baustofftagung Tagungsbericht (Weimar 16.-18.09.2015) 2015
- [Mou; Rin; Bas 2001] Mouret, M; Ringot, E.; Bascoul, A.. *Image analysis: a tool for the characterisation of hydration of cement in concrete: metrological aspects of magnification on measurement*. Cement and Concrete Composites 2001, **23**, S. 201-206
- [Nie; Her; Gei 2005] Nielsen, E. P.; Herfort, D.; Geiker, M. R.. *Phase equilibria of hydrated portland cement*. Cement and Concrete Research 2005, **35**, S. 109-115
- [Pfi; Ric; Lip 2018] Pfingsten, J.; Rickert, J.; Lipus, K.. *Estimation of the content of ground granulated blast furnace slag and different pozzolanas in hardened concrete*. Construction and Building Materials 2018, **165**, S. 931-938
- [Pis 1972] Pistors, H.. *Nachträgliche Bestimmung des Mischungsverhältnisses von Beton mit kalksteinhaltigem Zuschlag*. Beton 1972, **22**, S. 19-22
- [Pow; Bro 1946] Powers, T.C.; Brownyard, T.L.. *Studies of the physical properties of hardened portland cement paste: Part 2: Studies of water fixation*. American Concrete Institute: Journal 1946, **18**, S. 249-336
- [Pre; Men 1966] Prewitt, J.; Mendelsohn, M.. *The analysis of cell images*. Annals of the New York Academy of Sciences 1966, **128**, S. 1035-1053
- [Rid; Cal 1978] Ridler, T. W.; Calcard, S.. *Picture thresholding using an iterative selection method*. IEEE Transactions on System, Man and Cybernetics 1978, S. 630-632

- [Row; Gil; Han 1997] Rowbottom, C.G.; Gilboy, W.B.; Hannant, D.J.. *Determination of cement content of cement blends using gamma-ray spectroscopy*. Cement and Concrete Research 1997, **27**, S. 1681-1690
- [Sac 2004] Sacha, J.. *Max Entropy Threshold for ImageJ*. based on: P.K. Sahoo, S. Soltani, K.C. Wong and, Y.C. Chen "A Survey of Thresholding Techniques", Computer Vision, Graphics, and Image Processing, Vol. 41, pp.233-260, 1988. 2004
- [Sch 1990] Schießl, P.. *Wirkung von Steinkohlenflugaschen im Beton*. Beton 1990, **40**, S. 519-523
- [Sch; Dub 1995] Schlorholtz, S. M.; Dubberke, W.. *Rapid Determination of the Fly Ash Content of Construction Materials*. Cement Concrete and Aggregates 1995, **17**, S. 69-75
- [Scr; Lot; De ; Gru; Ski; Sne; Vol 2015] Scrivener, K. L.; Lothenbach, B.; De Belie, N.; Gruyaert, E.; Skibstedt, J.; Snellings, R.; Vollpracht, A.. *TC 238-SCM: hydration and microstructure of concrete with SCMs: State of the art on methods to determine degree of reaction of SCMs*. Materials and Structures/Materiaux et Constructions 2015, **48**, S. 835-862
- [Spl 2012] Splittgerber, F.. *Identifizierung der Zementart in Zementsteinen und die Übertragbarkeit auf Mörtel und Betone*. Dissertation, Bauhausuniversität Weimar 2012
- [Spl; Mül 2002] Splittgerber, F.; Müller, A.. *Identifizierung der Zementart in hydratisierten Betonen und Mörteln*. Zement-Kalk-Gips 2002, **55**, S. 61-69
- [Ste; Här 2003] Stephan, D.; Härdtl, R.. *Möglichkeiten und Grenzen der Festbetonanalyse: Theorie und Untersuchungsergebnisse*. Beton 2003, **53**, S. 66-73
- [Str; Str; Dal 2001] Stroeve, P.; Stroeve, A.P.; Dalhuisen, D.H.. *Image analysis of natural concrete samples by automated and manual procedures*. Cement & Concrete Composites 2001, **23**, S. 227-236
- [Stu 1978] Studer, W.. *Die nachträgliche Bestimmung des Zementgehaltes im Beton: die EMPA-Methode*. Schweizerische Bauzeitung 1978, **96**

- [Unt; Rig 2010] Unterderweide, K.; Rigo, E.. *Die nachträgliche, quantitative Bestimmung des Zementgehaltes in Festbeton - eine kritische Betrachtung*. Bausachverständige, Der 2010, **6**, S. 9-11
- [VDZ 2018] VDZ e.V., Verein Deutscher Zementwerke. *Zahlen und Daten: 2018 Zementindustrie in Deutschland*. 2018
- [VDZ 2014] VDZgGmbH. *Wechselwirkungen zwischen Steinkohlenflugasche bzw. getempertem Ton als Zementhauptbestandteil und Fließmitteln auf der Basis von Polycarboxylatether sowie deren Einflüsse auf rheologische Eigenschaften von Zementleim und Beton*. Schlussbericht Forschungsvorhaben Nr. IGF 16726N. 2014
- [VDZ 2016] VDZgGmbH. *Erarbeitung eines Analysenkonzeptes zur Quantifizierung von Zement, seinen Hauptbestandteilen sowie Zusatzstoffen in erhärteten Betonen*. Schlussbericht IGF-Forschungsvorhaben Nr. 17829N. 2016
- [VDZ 2020] VDZgGmbH. *Analysenkonzept zur nachträglichen Bestimmung der Betonzusammensetzung, der Sieblinie sowie weiterer Eigenschaften einer Gesteinskörnung oder des Zements im erhärteten Beton*. Schlussbericht IGF Forschungsvorhaben Nr. 19475 N. 2020
- [Wie; Win 1984] Wierig, H.-J.; Winkler, H.. *Zur quantitativen Bestimmung der Hauptbestandteile von Zementen*. Zement-Kalk-Gips 1984, **37**, S. 308-310
- [Won; Bue 2009] Wong, H.S.; Buenfeld, N.R.. *Determining the water-cement ratio, cement content and degree of hydration of hardened cement paste: Method development and validation on paste samples*. Cement and Concrete Research 2009, **39**, S. 957-965
- [Won; Bue 2006] Wong, H.S.; Buenfeld, N.R.. *Monte Carlo simulation of electron-solid interaction in cement-based materials*. Cement and Concrete Research 2006, **36**, S. 1076-1082
- [Won; Bue; Mat 2013] Wong, H.S.; Buenfeld, N.R.; Matter, K.. *Estimating the original cement content and water-cement ratio of Portland cement concrete and mortar using backscattered electron microscopy*. Magazine of Concrete Research 2013, **65**, S. 693-706
- [Xie; Gu; Fu; Bea 1995] Xie, P.; Gu, P.; Fu, Y.; Beaudoin, J.J.. *Determination of Blast-Furnace Slag Content in Hardened Concrete by*

*Electrical Conductivity Methods*. Cement Concrete and Aggregates 1995, **17**, S. 79-83

- [Yio; Phe; Won; Bue 2014] Yio, M.H.; Phelan, J.C.; Wong, H.S.; Buenfeld, N.R.. *Determining the slag fraction, water/binder ratio and degree of hydration in hardened cement pastes*. Cement and Concrete Research 2014, **56**, S. 171-181
- [Zac; Rog; Lat 1977] Zack, G. W.; Rogers, W. E.; Latt, S. A.. *Automatic measurement of sister chromatid exchange frequency*. Histochem. Cytochem. 1977, **25**, S. 741-753
- [Zha; Han 2005] Zhang, X.; Han, J.. *Analytic methods and theory of quantitative stereology for the determination of concrete proportioning in structural components*. Cement and Concrete Research 2005, **35**, S. 1855-1858

## 9 Anhang

### A Tabellen

**Tabelle A-1** Chemische Zusammensetzung und Angaben zu den granulometrischen Eigenschaften der Zementbestandteile bzw. Flugasche als Betonzusatzstoff

Parameter	Einheit	Zement	Hüttensand	Flugasche	Kalksteinmehl	Trass	getemperter Ton
CO <sub>2</sub>	M.-%	0,31	0,07	0,15	38,43	0,45	0,23
H <sub>2</sub> O		0,38	0,09	0,21	0,85	6,11	0,69
SiO <sub>2</sub>		22,1	35,75	50,5	7,91	55,46	58,78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		3,94	10,96	26,38	2,25	17,45	23,13
TiO <sub>2</sub>		0,19	1,03	1,24	0,09	0,95	1,07
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0,14	0,02	0,53	0,09	0,2	0,15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1,42	0,43	8,13	0,98	5,91	8,05
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,05	0,26	0,06	0,03	0,26	0,1
MgO		0,77	4,18	1,56	3,99	2,21	1,8
CaO		66,07	44,45	3,98	43,82	3,7	2,41
SO <sub>3</sub>		3,2	0,01	0,37	0,4	0,14	0,06
K <sub>2</sub> O		0,59	0,45	2,36	0,77	4,68	3,71
Na <sub>2</sub> O		0,25	0,22	0,85	0,1	2,78	0,55
N.-Äq.		0,64	0,51	2,4	0,61	5,86	2,99
Sulfid		-	1,39	-	-	-	-
TOC		-	-	3,9	0,082	-	-
Reindichte	g/cm <sup>3</sup>	3,13	2,91	2,58	2,73	2,54	2,73
Oberfl. Blaine	cm <sup>2</sup> /g	5120	4010	4040	4160	7040	8150
Oberfl. BET		13126	7394	10289	35978	278716	50501
x'	µm	10,17	15,10	35,83	18,34	20,25	13,5
n	-	0,93	0,95	0,84	0,77	0,9	0,62

**Tabelle A-2** Mineralogische Charakterisierung der Zementhauptbestandteile bzw. Flugasche als Betonzusatzstoff

Parameter	Einheit	Zement	Hüttensand	Flugasche	Kalksteinmehl	Trass	getemperter Ton
Alit	M.-%	66,7	-	-	-	-	-
Belit		14	-	-	-	-	-
C <sub>3</sub> A (kubisch)		3,7	-	-	-	-	-
C <sub>3</sub> A (orthorhombisch)		7,3	-	-	-	-	-
C <sub>4</sub> AF		2,0	-	-	-	-	-
Arcanit		0,7	-	-	-	-	-
Periklas		Spuren	-	-	-	-	-
Quarz		< 0,5	-	5 - 7	3 - 4	12 - 13	ca. 20
Anhydrit		2,3	-	0,5	-	-	Spuren
Bassanit		2,7	-	-	-	-	-
röntgenamorphe Substanz *		-	100	ca. 75	-	35 - 40	60 - 80
Mullit		-	-	ca. 15	-	-	-
Magnetit		-	-	0,5 - 1	-	-	-
Hämatit		-	-	0,5 - 1	Spuren	-	< 3
Freikalk		-	-	< 0,5	-	-	-
Portlandit		-	-	Spuren	-	-	-
Calcit		-	-	-	70	Spuren	-
Muskovit / Illit (Glimmer-Gruppe)		-	-	-	ca. 5	5 - 8	5 – 10**
Kaolinit		-	-	-	-	3 - 4	-
Chlorit-Gruppe		-	-	-	ca. 1	ca. 3	-
Dolomit		-	-	-	18	-	-
Anorthit		-	-	-	1 - 2	-	-
Siderit		-	-	-	< 1	-	-
Phlogopit		-	-	-	< 1	-	-
Pyroxen-Gruppe		-	-	-	-	7 - 8	-
Analcim		-	-	-	-	10 - 12	-
Leucit		-	-	-	-	< 1	-
K-Feldspäte (Sanidin)	-	-	-	-	13 - 15	-	
Plagioklas-Gruppe	-	-	-	-	3 - 5	-	
* hkl-Phase mit crystallite size 2,0 nm							
** thermisch beanspruchte Illitstruktur („Meta-Illit“)							

**Tabelle A-3** Chemische Zusammensetzung der Gesteinskörnungen

Parameter	Einheit	Rheinkies	Rheinkies Charge 2	Kalksteinsplitt	Basalt (Basanit)	Basalt (Basanit) mit Sand
CO <sub>2</sub>	M.-%	0,23	0,09	43,44	0,59	0,54
H <sub>2</sub> O		0,95	0,63	0,30	1,78	1,42
SiO <sub>2</sub>		90,26	93,32	1,43	38,63	54,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		3,61	3,34	0,20	10,88	8,58
TiO <sub>2</sub>		0,18	0,18	0,01	2,60	1,87
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0,05	0,02	0,02	0,85	0,61
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1,73	1,14	0,20	11,45	8,38
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,02	0,02	0,05	0,27	0,20
MgO		0,33	0,19	0,55	9,82	7,02
CaO		0,44	0,10	53,95	16,26	11,74
SO <sub>3</sub>		0,01	0,02	0,10	0,24	0,17
K <sub>2</sub> O		0,84	0,76	0,03	2,16	1,84
Na <sub>2</sub> O		0,19	0,30	0,06	2,91	2,12
N.-Äq.		0,74	0,80	0,08	4,33	3,33
Reindichte	g/cm <sup>3</sup>	2,66	2,66	2,71	3,10	2,97

**Tabelle A-4** Mineralogische Zusammensetzung der Gesteinskörnungen

Parameter	Einheit	Rheinkies	Kalksteinsplitt	Basalt (Basanit) mit Sand
Quarz	M.-%	ca. 85	ca. 1	ca. 25
Anhydrit		< 0,5	-	-
Illit		ca. 5	-	-
Kaolinit		Spuren	-	Spuren
Mikroklin		ca. 2	-	1,1
Albit		2 - 3	-	ca. 2
Anorthit		ca. 5	< 1	3 - 4
Calcit		-	96 - 98	-
Dolomit		-	< 1	-
Siderit		-	< 1	ca. 1
Biotit		-	-	2 - 3
Hematit		-	-	< 1
Olivin		-	-	ca. 3
Nephelin		-	-	ca. 17
Leucit		-	-	< 1
Augit		-	-	ca. 35
Melilith		-	-	ca. 3
Magnetit		-	-	ca. 2

**Tabelle A-5** Hydratationsgrad des CEM I Zementes nach 28, 91, 180 d gemäß gebundenem Wasser

Parameter	Einheit	CEM I 52,5 R_28d	CEM I 52,5 R_91d	CEM I 52,5 R_180d
Feuchteverlust bei 105°C	M.-%	23,35	22,54	22,03
CO <sub>2</sub> an der getrockneten Probe	M.-%	1,40	1,60	1,88
H <sub>2</sub> O an der getrockneten Probe	M.-%	18,60	18,38	19,32
W <sub>NV</sub> bezogen auf Zement	M.-%	22,85	22,52	23,95
Hydratationsgrad	%	91	90	96

**Tabelle A-6** Hydratationsgrad des CEM II/A-Q Zementes nach 28, 91, 180 d gemäß gebundenem Wasser

	Einheit	CEM II/A-Q_28d	CEM II/A-Q_91d	CEM II/A-Q_180d
Feuchteverlust bei 105°C	M.-%	24,93	24,22	23,35
CO <sub>2</sub> an der getrockneten Probe	M.-%	1,49	1,93	1,97
H <sub>2</sub> O an der getrockneten Probe	M.-%	16,51	18,35	16,97
W <sub>NV</sub> bezogen auf Zement	M.-%	19,77	22,47	20,44
Hydratationsgrad	%	79	90	82

**Tabelle A-7** Hydratationsgrad des CEM II/B-M (S,LL) Zementes nach 28, 91, 180 d gemäß gebundenem Wasser

	Einheit	CEM II/B-M (S,LL)_28d	CEM II/B-M (S,LL)_91d	CEM II/B-M (S,LL)_180d
Feuchteverlust bei 105°C	M.-%	25,30	24,02	22,63
CO <sub>2</sub> an der getrockneten Probe	M.-%	4,30	4,40	4,55
H <sub>2</sub> O an der getrockneten Probe	M.-%	15,40	14,65	16,81
W <sub>NV</sub> bezogen auf Zement	M.-%	18,20	17,16	20,21
Hydratationsgrad	%	73	69	81

**Tabelle A-8** Hydratationsgrad des CEM III/B Zementes nach 28, 91, 180 d gemäß gebundenem Wasser

	Einheit	CEM III/B_28d	CEM III/B_91d	CEM III/B_180d
Feuchteverlust bei 105°C	M.-%	27,07	26,82	25,53
CO <sub>2</sub> an der getrockneten Probe	M.-%	1,16	0,07	1,39
H <sub>2</sub> O an der getrockneten Probe	M.-%	12,60	12,56	13,02
W <sub>NV</sub> bezogen auf Zement	M.-%	14,42	14,36	14,97
Hydratationsgrad	%	58	57	60



**Tabelle A-9** Hydratationsgrad des CEM IV/B-P Zementes nach 28, 91, 180 d gemäß gebundenem Wasser

	Einheit	CEM IV/B-P_28d	CEM IV/B-P_91d	CEM IV/B-P_180d
Feuchteverlust bei 105°C	M.-%	28,11	27,56	26,90
CO <sub>2</sub> an der getrockneten Probe	M.-%	1,49	2,08	2,27
H <sub>2</sub> O an der getrockneten Probe	M.-%	14,92	15,48	14,52
W <sub>NV</sub> bezogen auf Zement	M.-%	17,54	18,32	16,99
Hydratationsgrad	%	70	73	68

**Tabelle A-10** Hydratationsgrad des CEM II/A-Q Zementes nach 28, 91, 180 d gemäß selektivem Lösen

	Einheit	CEM II/A-Q_28d	CEM II/A-Q_91d	CEM II/A-Q_180d
unlöslicher Rückstand (EDTA)	M.-%	12,61	11,15	10,75
"Hydratisierter Ton" (aus EDTA)	M.-%	6,25	7,72	8,12
Ton gesamt	M.-%	20	20	20
Hydratationsgrad Ton (aus EDTA)	%	31	39	41
Hydratationsgrad Klinker (aus Wassergehalt)	%	91	90	96
Hydratationsrad Zement (aus EDTA)	%	79	80	85

**Tabelle A-11** Hydratationsgrad des CEM II/B-M (S,LL) Zementes nach 28, 91, 180 d gemäß selektivem Lösen

	Einheit	CEM II/B-M (S,LL)_28d	CEM II/B-M (S,LL)_91d	CEM II/B-M (S,LL)_180d
unlöslicher Rückstand (EDTA)	M.-%	13,57	11,24	9,52
unlöslicher Rückstand (HNO <sub>3</sub> )	M.-%	1,24	1,25	0,90
"Nicht hydratisierter Hüttensand"	M.-%	12,33	9,99	8,62
Hüttensand gesamt	M.-%	25	25	25
Hydratationsgrad Hüttensand	%	51	60	66
Hydratationsgrad Klinker (aus Wassergehalt)	%	91	90	96
Hydratationsrad (Zement)	%	72	74	79

**Tabelle A-12** Hydratationsgrad des CEM III/B Zementes nach 28, 91, 180 d gemäß selektivem Lösen

	Einheit	CEM III/B_28d	CEM III/B_91d	CEM III/B_180d
unlöslicher Rückstand (EDTA)	M.-%	33,69	31,33	28,20
unlöslicher Rückstand (HNO <sub>3</sub> )	M.-%	0,13	0,33	0,04
"Nicht hydratisierter Hüttensand"	M.-%	33,56	31,00	28,16
Hüttensand gesamt	M.-%	70	70	70
Hydratationsgrad Hüttensand	%	52	56	60
Hydratationsgrad Klinker (aus Wassergehalt)	%	91	90	96
Hydratationsrad (Zement)	%	64	66	71

**Tabelle A-13** Hydratationsgrad des CEM IV/B-P Zementes nach 28, 91, 180 d gemäß selektivem Lösen

	Einheit	CEM IV/B-P_28d	CEM IV/B-P_91d	CEM IV/B-P_180d
unlöslicher Rückstand (EDTA)	M.-%	29,51	25,13	22,32
"Hydratisierter Trass" (aus EDTA)	M.-%	8,16	12,54	15,35
Trass gesamt	M.-%	40	40	40
Hydratationsgrad Trass (aus EDTA)	%	20	31	38
Hydratationsrad (Zement) (aus EDTA)	%	63	67	73

**Tabelle A-14** Versuchsbedingungen und Ergebnisse der unlöslichen Rückstände von Beton C7 (statistischer Versuchsplan)

Probenbezeichnung	T in °C	m in g	V(HNO <sub>3</sub> ) in mL	t in min	V (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) in mL	UR in M.-%
B5_91d_W1_5°C_1g_40mL HNO <sub>3</sub> _10min_200mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	1	40	10	200	81,33
B5_91d_W1_50°C_1g_40mL HNO <sub>3</sub> _10min_0mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50	1	40	10	0	82,05
B5_91d_W1_5°C_5g_40mL HNO <sub>3</sub> _10min_0mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	5	40	10	0	82,18
B5_91d_W1_50°C_5g_40mL HNO <sub>3</sub> _10min_200mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50	5	40	10	200	81,78
B5_91d_W1_5°C_1g_400mL HNO <sub>3</sub> _10min_0mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	1	400	10	0	81,99
B5_91d_W1_50°C_1g_400mL HNO <sub>3</sub> _10min_200mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50	1	400	10	200	80,68
B5_91d_W1_5°C_5g_400mL HNO <sub>3</sub> _10min_200mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	5	400	10	200	81,87
B5_91d_W1_50°C_5g_400mL HNO <sub>3</sub> _10min_0mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50	5	400	10	0	81,97
B5_91d_W1_5°C_1g_40mL HNO <sub>3</sub> _120min_0mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	1	40	120	0	82,69
B5_91d_W1_50°C_1g_40mL HNO <sub>3</sub> _120min_200mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50	1	40	120	200	81,02
B5_91d_W1_5°C_5g_40mL HNO <sub>3</sub> _120min_200mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	5	40	120	200	81,84
B5_91d_W1_50°C_5g_40mL HNO <sub>3</sub> _120min_0mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50	5	40	120	0	82,09
B5_91d_W1_5°C_1g_400mL HNO <sub>3</sub> _120min_200mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	1	400	120	200	81,53
B5_91d_W1_50°C_1g_400mL HNO <sub>3</sub> _120min_0mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50	1	400	120	0	81,68
B5_91d_W1_5°C_5g_400mL HNO <sub>3</sub> _120min_0mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	5	400	120	0	82,24
B5_91d_W1_50°C_5g_400mL HNO <sub>3</sub> _120min_200mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50	5	400	120	200	81,38
B5_91d_W1_27,5°C_3g_220mL HNO <sub>3</sub> _65min_100mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	27,5	3	220	65	100	81,64

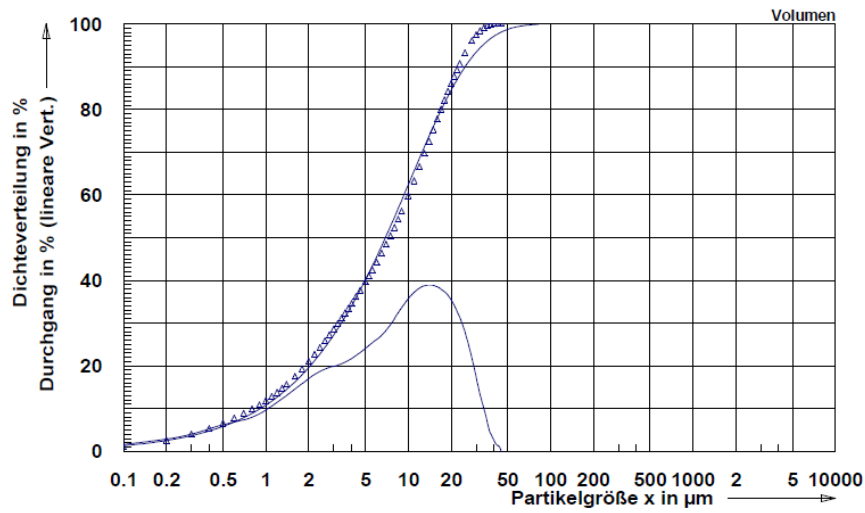
T = Versuchstemperatur; m = Einwaage der Probe; V (HNO<sub>3</sub>) = Säuremenge; t = Kontaktzeit mit der Säure; V (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) = Volumen Waschlösung

**Tabelle A-15** Versuchsbedingungen und Ergebnisse der unlöslichen Rückstände von Beton C8 (statistischer Versuchsplan)

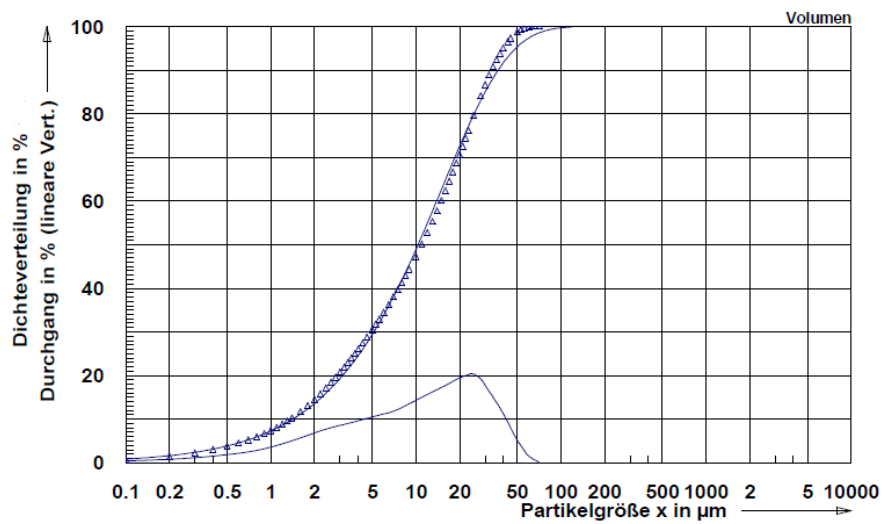
Probenbezeichnung	T in °C	m in g	V(HNO <sub>3</sub> ) in mL	t in min	V (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) in mL	UR in M.-%
B6_91d_W1_5°C_1g_40mL HNO <sub>3</sub> _10min_200mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	1	40	10	200	3,40
B6_91d_W1_50°C_1g_40mL HNO <sub>3</sub> _10min_0mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50	1	40	10	0	3,62
B6_91d_W1_5°C_5g_40mL HNO <sub>3</sub> _10min_0mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	5	40	10	0	36,86
B6_91d_W1_50°C_5g_40mL HNO <sub>3</sub> _10min_200mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50	5	40	10	200	9,70
B6_91d_W1_5°C_1g_400mL HNO <sub>3</sub> _10min_0mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	1	400	10	0	3,51
B6_91d_W1_50°C_1g_400mL HNO <sub>3</sub> _10min_200mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50	1	400	10	200	3,00
B6_91d_W1_5°C_5g_400mL HNO <sub>3</sub> _10min_200mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	5	400	10	200	3,55
B6_91d_W1_50°C_5g_400mL HNO <sub>3</sub> _10min_0mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50	5	400	10	0	3,64
B6_91d_W1_5°C_1g_40mL HNO <sub>3</sub> _120min_0mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	1	40	120	0	3,75
B6_91d_W1_50°C_1g_40mL HNO <sub>3</sub> _120min_200mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50	1	40	120	200	2,71
B6_91d_W1_5°C_5g_40mL HNO <sub>3</sub> _120min_200mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	5	40	120	200	10,46
B6_91d_W1_50°C_5g_40mL HNO <sub>3</sub> _120min_0mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50	5	40	120	0	41,27
B6_91d_W1_5°C_1g_400mL HNO <sub>3</sub> _120min_200mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	1	400	120	200	3,21
B6_91d_W1_50°C_1g_400mL HNO <sub>3</sub> _120min_0mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50	1	400	120	0	3,35
B6_91d_W1_5°C_5g_400mL HNO <sub>3</sub> _120min_0mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	5	400	120	0	3,67
B6_91d_W1_50°C_5g_400mL HNO <sub>3</sub> _120min_200mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50	5	400	120	200	3,35
B6_91d_W1_27,5°C_3g_220mL HNO <sub>3</sub> _65min_100mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	27,5	3	220	65	100	3,53

T = Versuchstemperatur; m = Einwaage der Probe; V (HNO<sub>3</sub>) = Säuremenge; t = Kontaktzeit mit der Säure; V (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) = Volumen Waschlösung

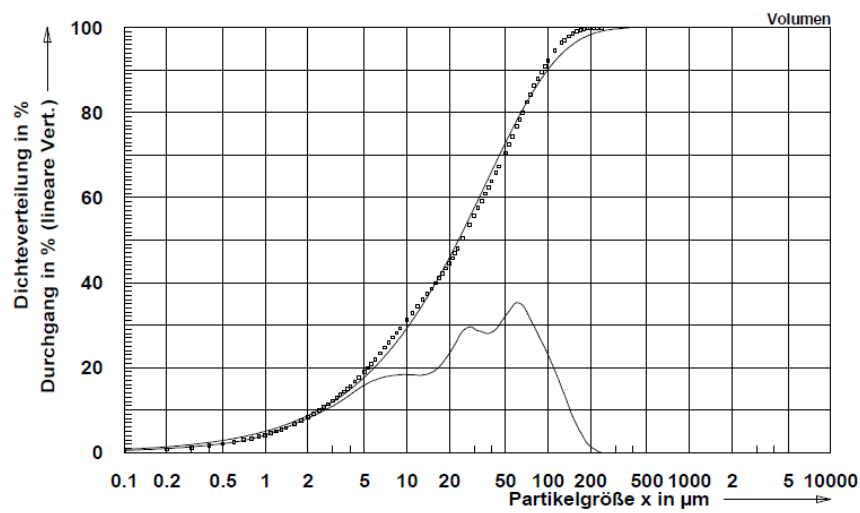
## B Bilder



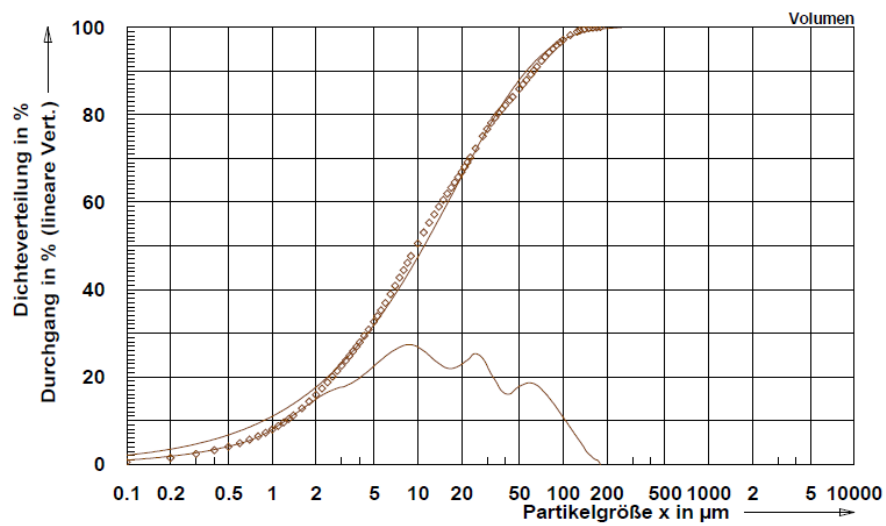
**Bild B-1** Korngrößenverteilung des Portlandzementes (Z)



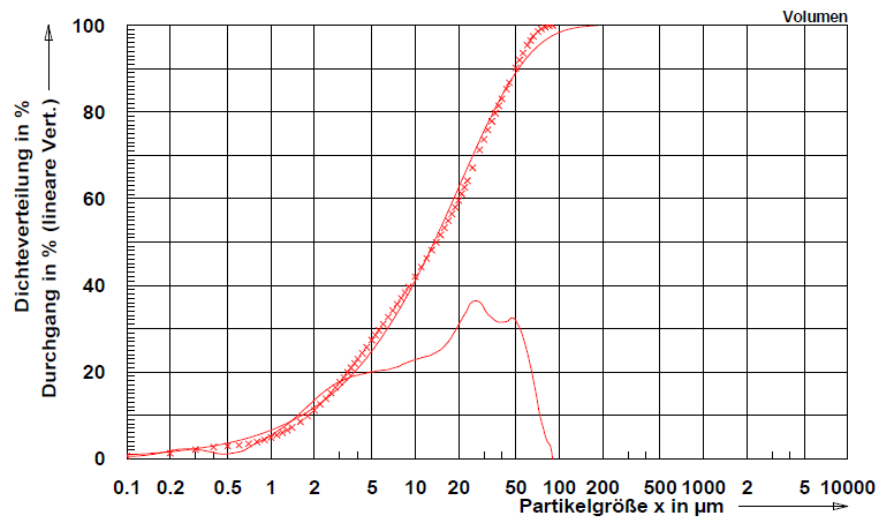
**Bild B-2** Korngrößenverteilung des Hüttensandes (S)



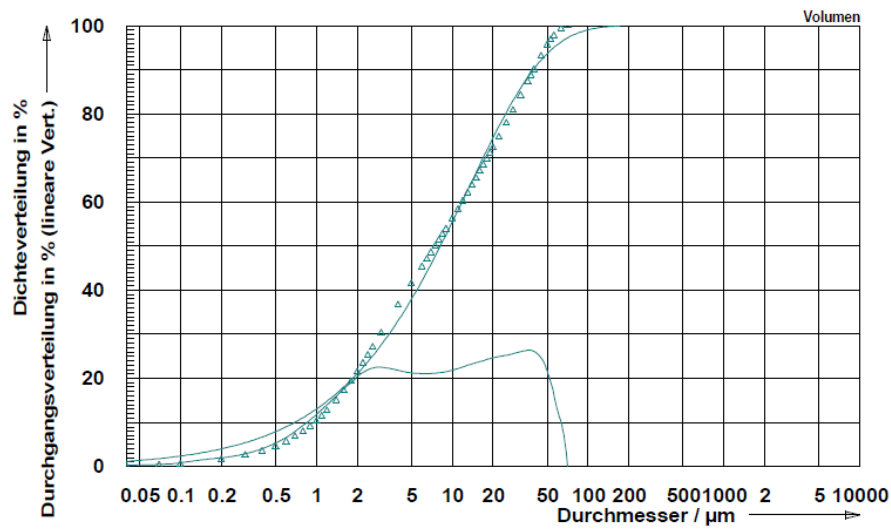
**Bild B-3** Korngrößenverteilung der Steinkohlenflugasche (V)



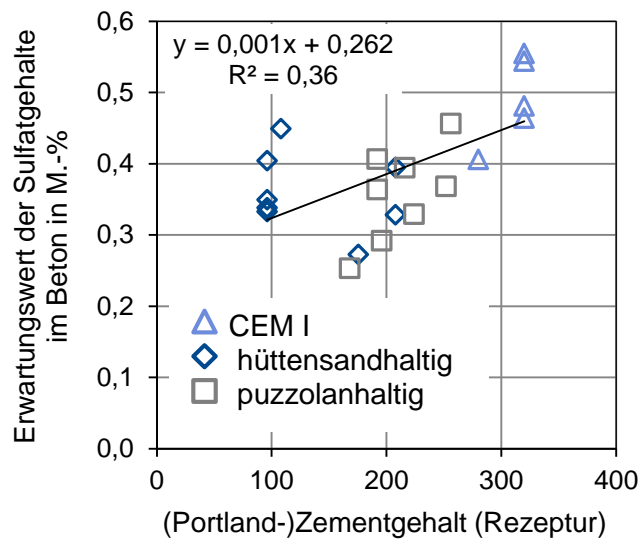
**Bild B-4** Korngrößenverteilung des Kalksteinmehls (LL)



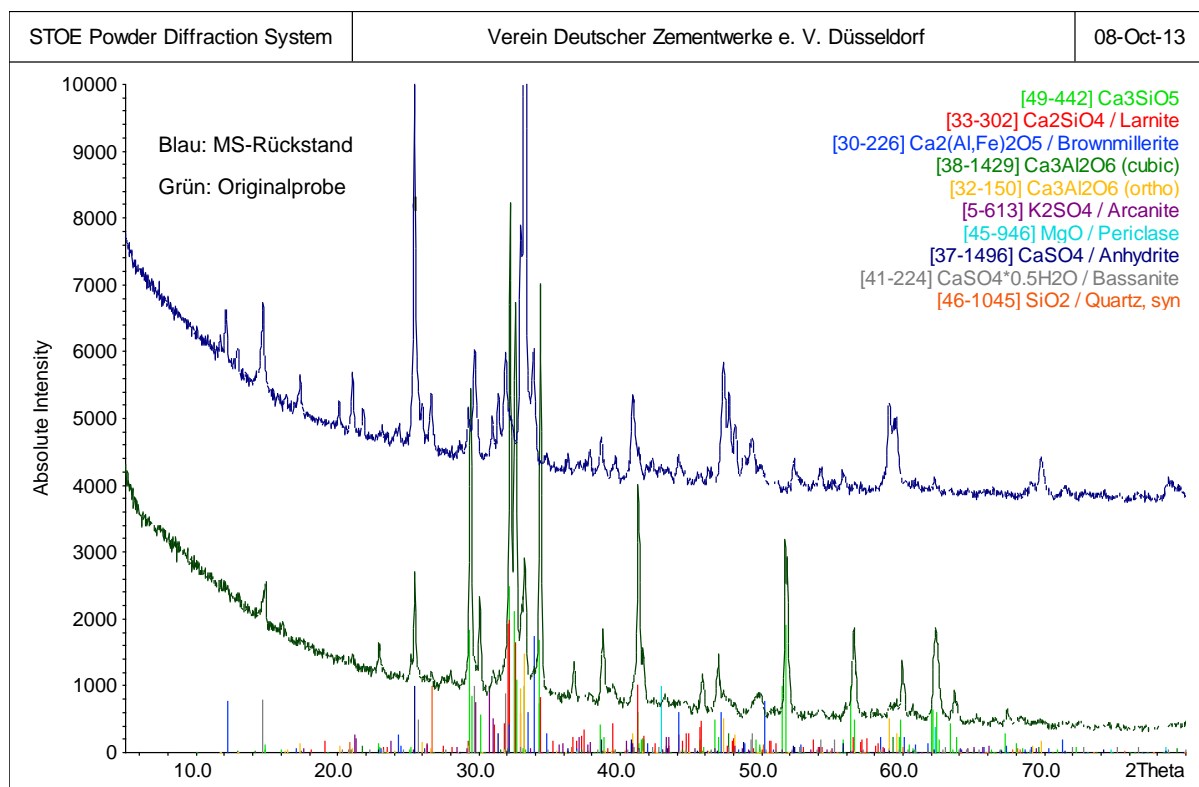
**Bild B-5** Korngrößenverteilung des rheinischen Trass (P)



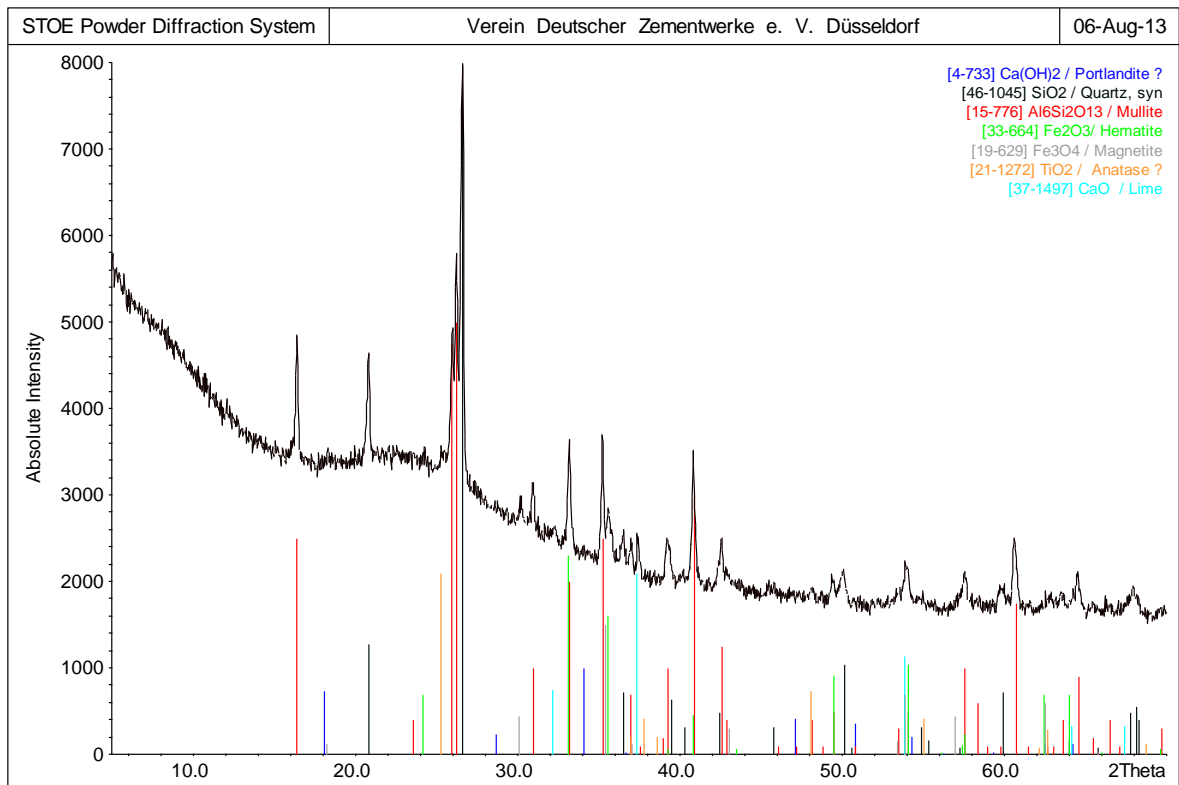
**Bild B-6** Korngrößenverteilung des getemperten Tons (Q)



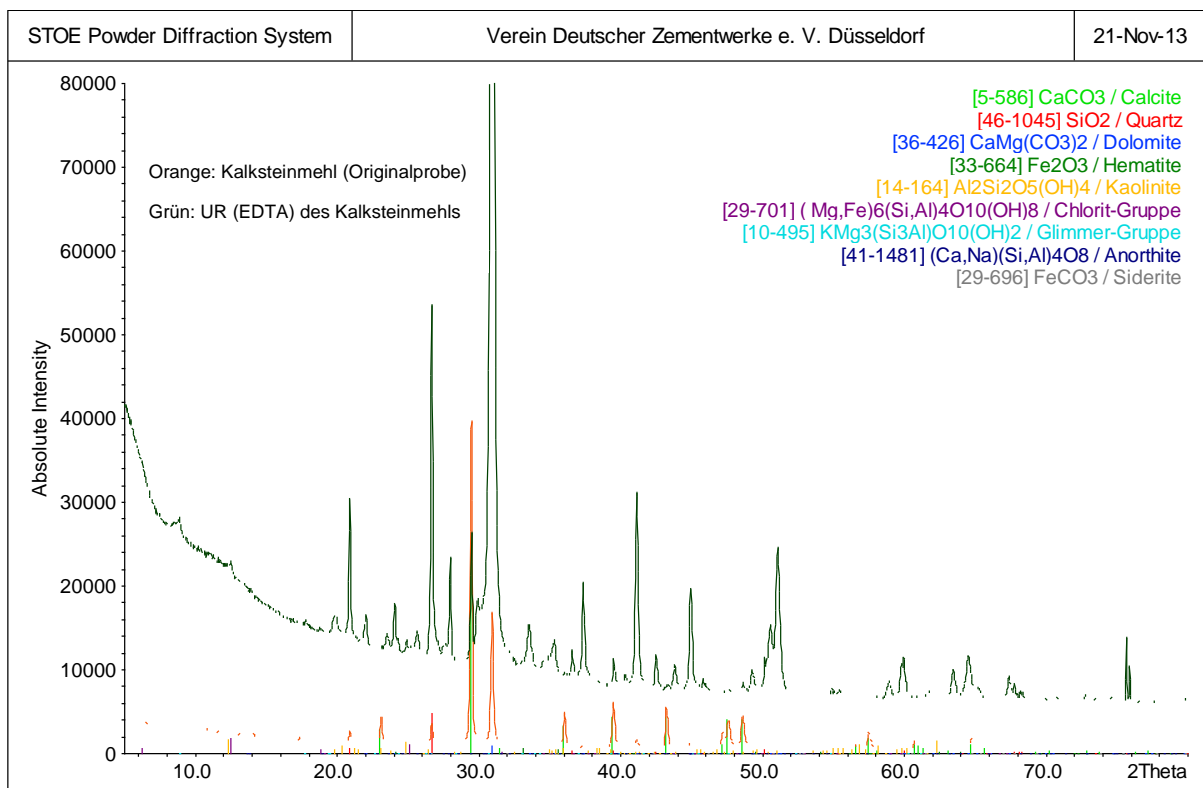
**Bild B-7** Korrelation der Erwartungswerte für den Sulfatgehalt der Betone mit den dazugehörigen Portlandzementgehalten



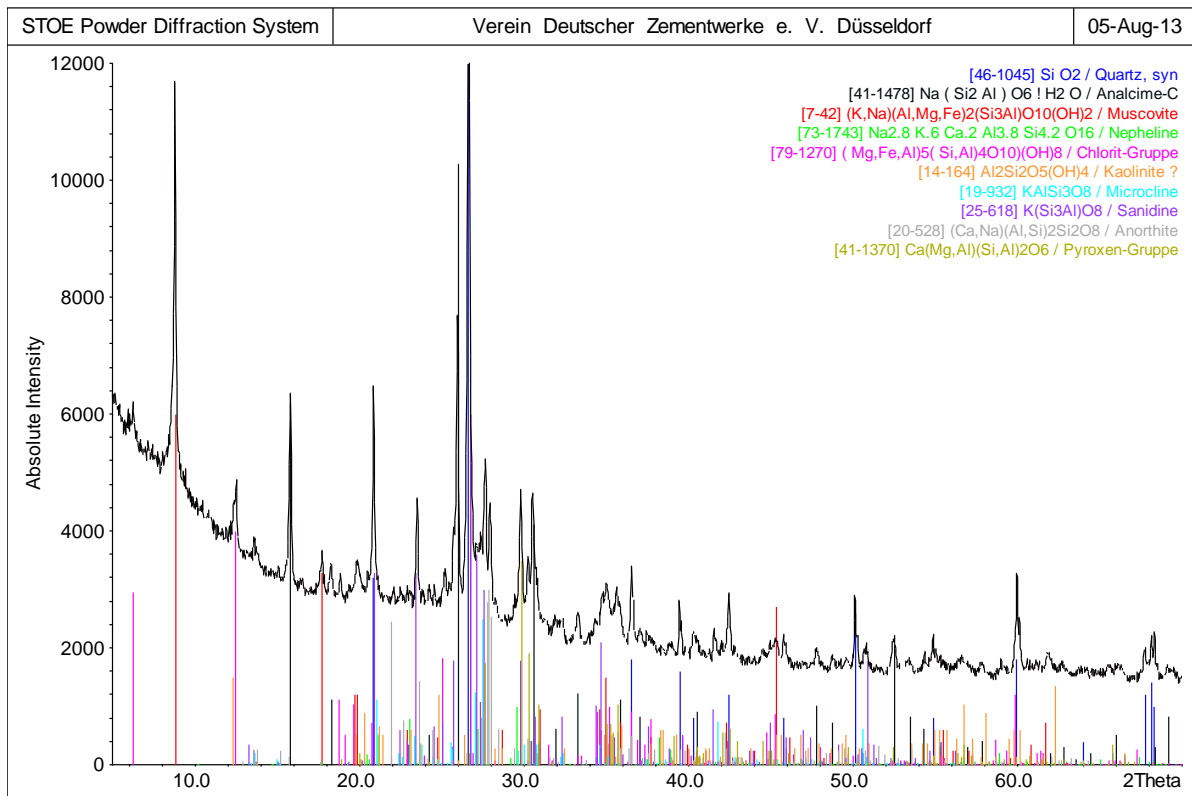
**Bild B-8** Röntgendiffraktogramm Portlandzement CEM I 52,5 R (ohne Nebenbestandteile): Grün: Diffraktogramm des Zements; Blau: Diffraktogramm des Rückstands des Zements in Methanol/Salicylsäure



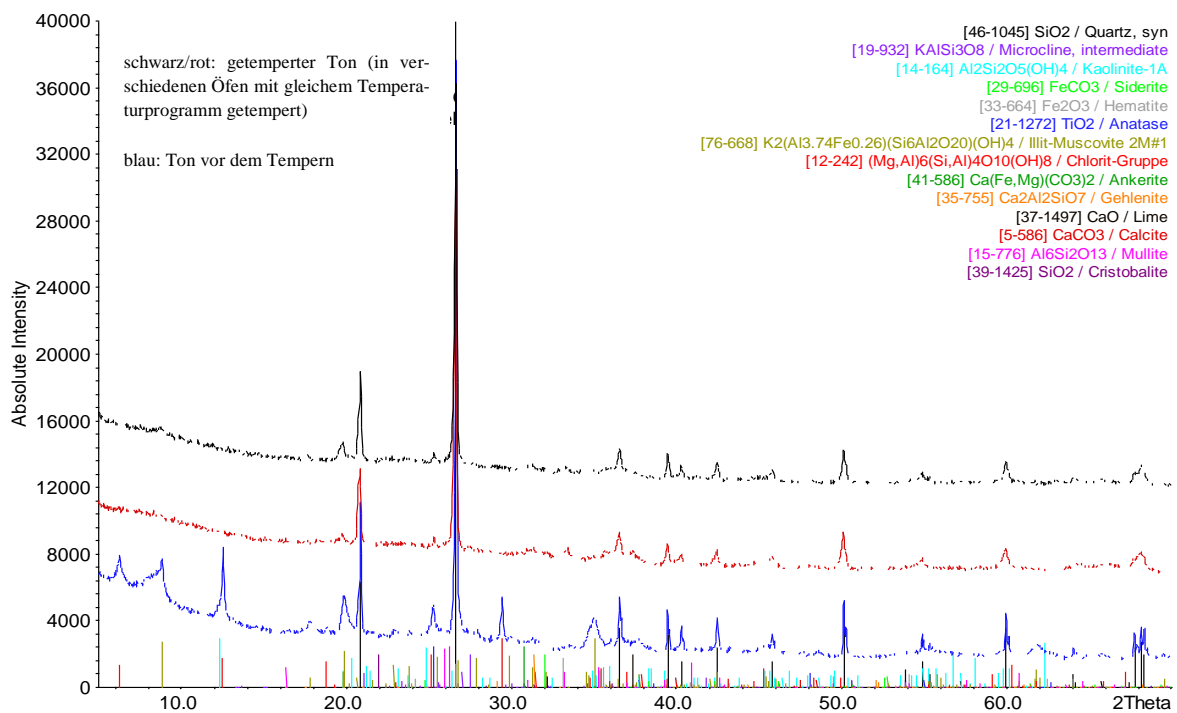
**Bild B-9** Röntgendiffraktogramm Steinkohlenflugasche



**Bild B-10** Röntgendiffraktogramm des Kalksteinmehls sowie dessen unlöslichen Rückstand in EDTA

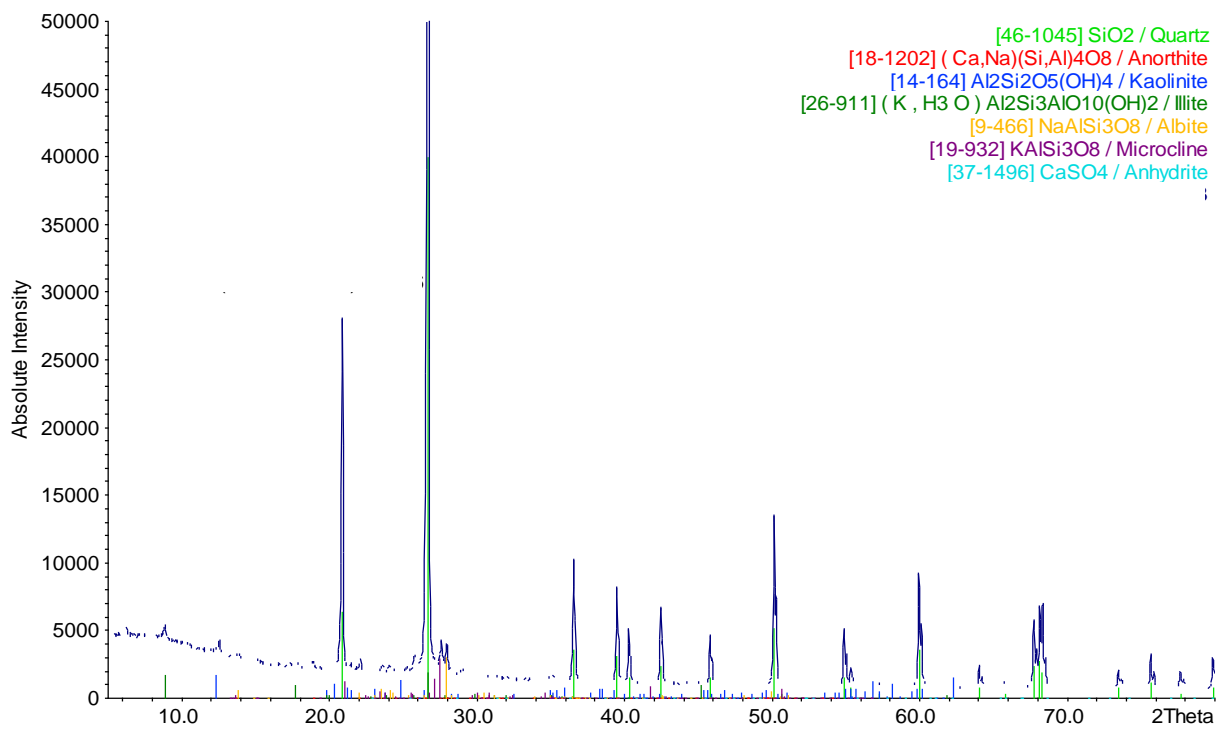


**Bild B-11** Röntgendiffraktogramm des Trassmehls

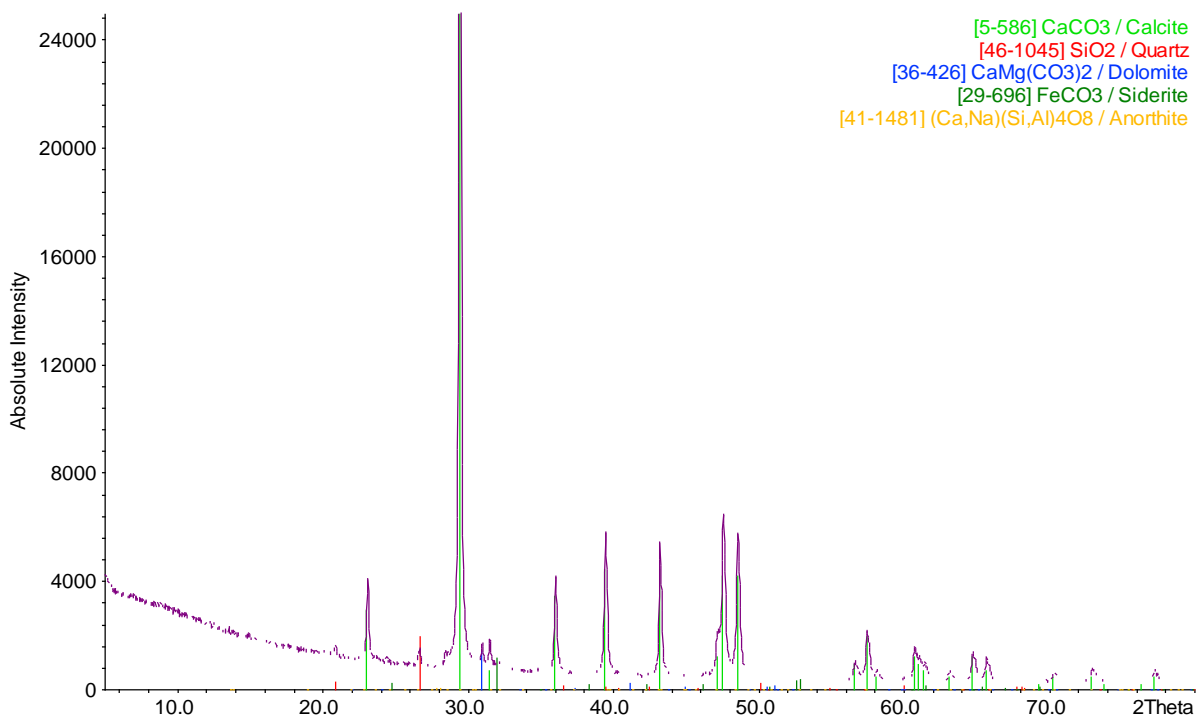


**Bild B-12** Röntgendiffraktogramme des Tons vor dem Tempern sowie des getemperten Tons

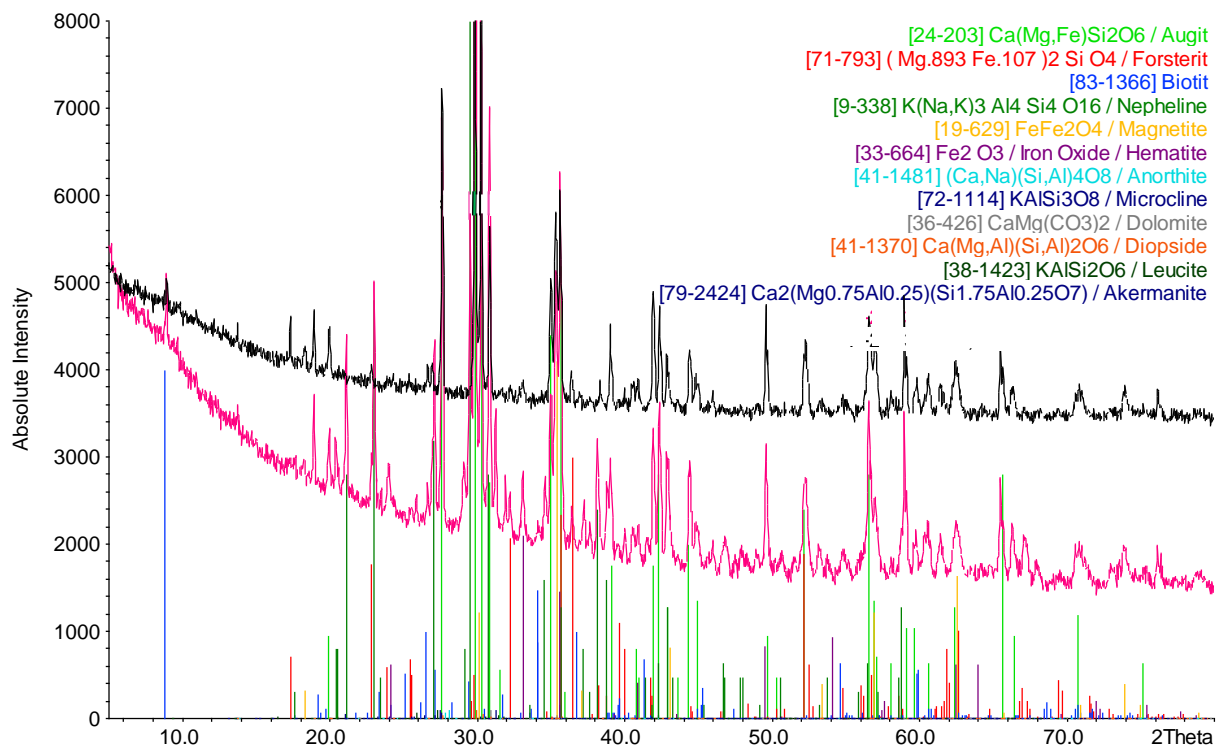




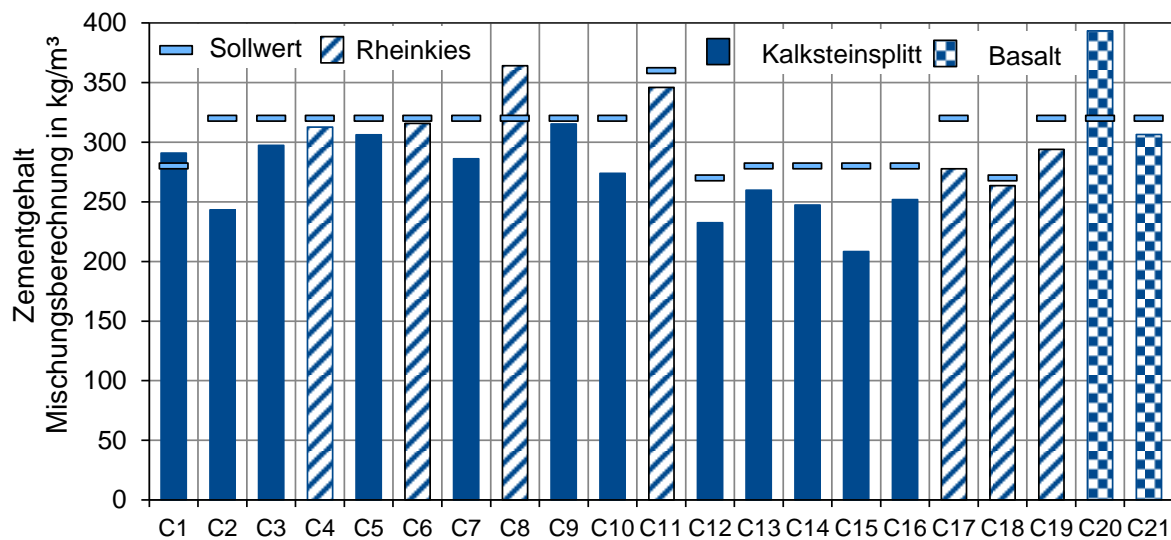
**Bild B-13** Röntgendiffraktogramm des Rheinkies A/B 16



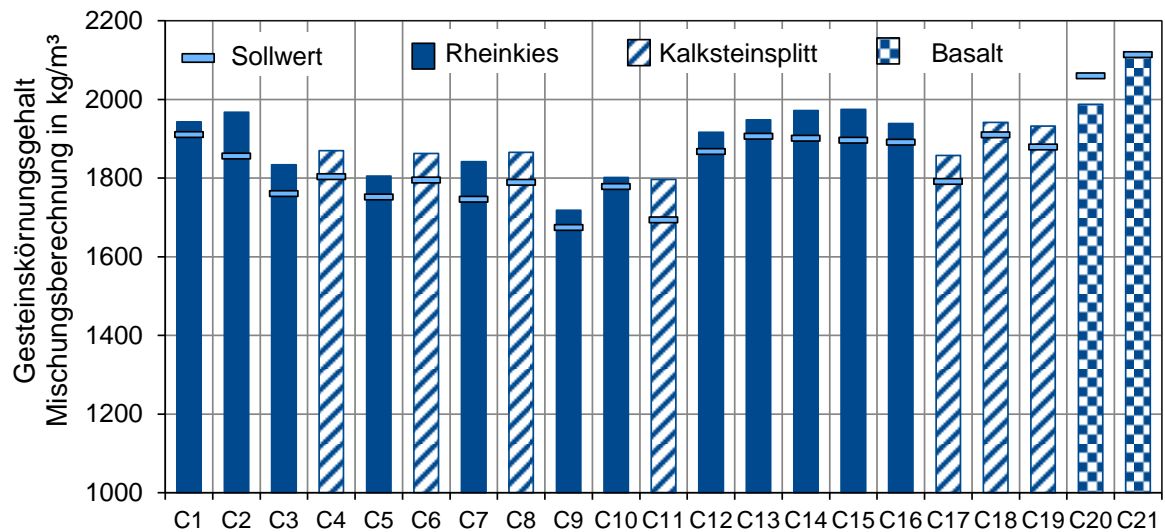
**Bild B-14** Röntgendiffraktogramm Kalksteinsplitt A/B 16



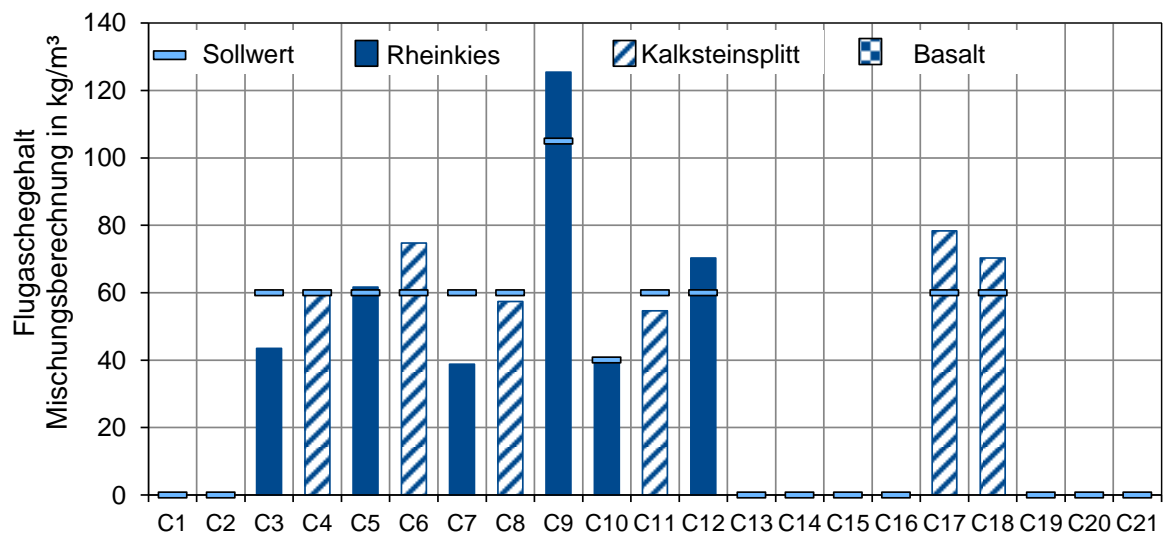
**Bild B-15** Röntgendiffraktogramm des Basalts A/B 16 (ohne Rheinkies 0/2) (pink) sowie unlöslicher Rückstand des Basalts in  $\text{HNO}_3$  (schwarz)



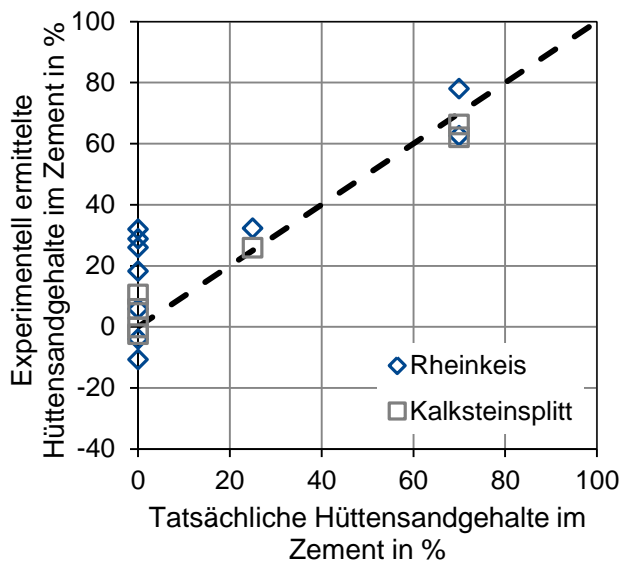
**Bild B-16** Zementgehalte in  $\text{kg/m}^3$  nach Mischungsrückberechnung (ausgehend von Rückstellproben von Zementhauptbestandteilen, Flugasche, Gesteinskörnung)



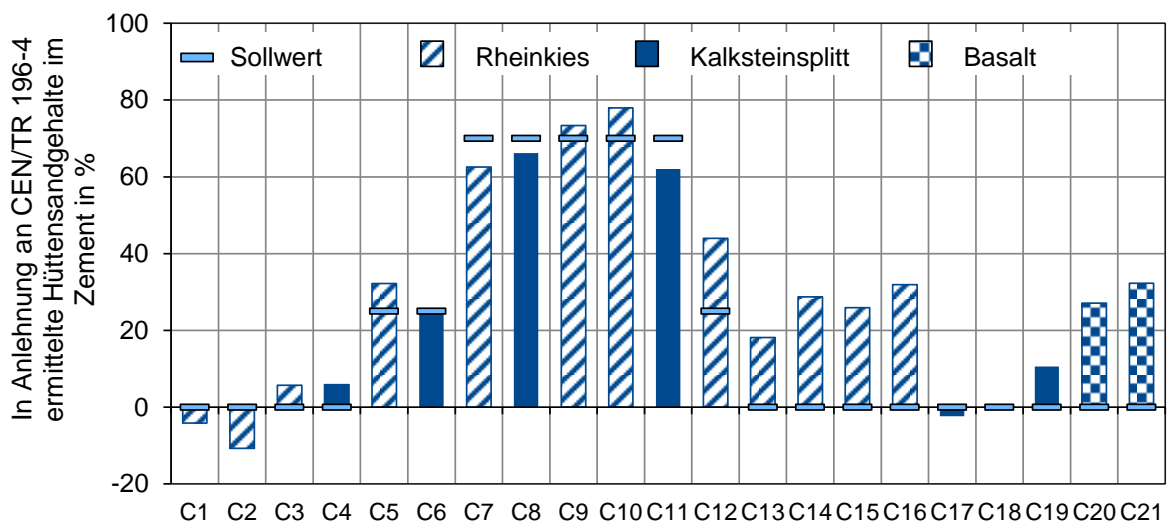
**Bild B-17** Gesteinskörnungsgehalte in kg/m³ nach Mischungsrückberechnung (ausgehend von Rückstellproben von Zementhauptbestandteilen, Flugasche, Gesteinskörnung)



**Bild B-18** Flugaschegehalte in kg/m³ nach Mischungsrückberechnung (ausgehend von Rückstellproben von Zementhauptbestandteilen, Flugasche, Gesteinskörnung)



**Bild B-19** Hüttensandgehalte bezogen auf den Zementgehalt (ermittelt an Beton in Anlehnung an CEN/TR 196-4) in M.-% (nach Korrektur der Löslichkeit der Gesteinskörnung: Verwendung der Ergebnisse von Rheinkiescharge 1 für die unlöslichen Rückstände beider Rheinkieschargen)



**Bild B-20** Hüttensandgehalte bezogen auf den Zementgehalt (ermittelt an Beton in Anlehnung an CEN/TR 196-4) in M.-% (nach Korrektur der Löslichkeit der Gesteinskörnung: Verwendung der Ergebnisse von Rheinkiescharge 1 für die unlöslichen Rückstände beider Rheinkieschargen)

## C Herleitung und Prüfung von Formeln

### Formeln zur Bestimmung des Zementgehaltes nach DIN 52170

Der unlösliche Rückstand und das Glühbeständige des Betons ( $UR_{Beton}$ ,  $GLB_{Beton}$ ) setzen sich aus dem unlöslichen Rückstand bzw. dem Glühbeständigen des Zementes ( $UR_Z$ ,  $GLB_Z$ ) und der Gesteinskörnung ( $UR_{GK}$ ,  $GLB_{GK}$ ), und deren Anteilen im Beton ( $Z'$ ,  $GK'$ ) zusammen:

$$UR_{Beton} = UR_Z \times \frac{Z'}{100\%} + UR_{GK} \times \frac{G'}{100\%} \quad (C1)$$

$$GLB_{Beton} = GLB_Z \times \frac{Z'}{100\%} + GLB_{GK} \times \frac{G'}{100\%} \quad (C2)$$

Werden diese jeweils nach dem Gesteinskörnungsanteil aufgelöst ergibt sich:

$$\frac{G'}{100\%} = \frac{UR_{Beton} - UR_Z \times \frac{Z'}{100\%}}{UR_{GK}} \quad (C3)$$

$$\frac{G'}{100\%} = \frac{GLB_{Beton} - GLB_Z \times \frac{Z'}{100\%}}{GLB_{GK}} \quad (C4)$$

Nach Gleichsetzung der Gleichungen (C3) und (C4), können diese nach dem Zementanteil  $Z'$  aufgelöst werden.

$$\frac{GLB_{Beton} - GLB_Z \times \frac{Z'}{100\%}}{GLB_{GK}} = \frac{UR_{Beton} - UR_Z \times \frac{Z'}{100\%}}{UR_{GK}} \quad (C5)$$

$$(GLB_{Beton} - GLB_Z \times \frac{Z'}{100\%}) \times UR_{GK} = (UR_{Beton} - UR_Z \times \frac{Z'}{100\%}) \times GLB_{GK} \quad (C6)$$

$$GLB_{Beton} \times UR_{GK} - GLB_Z \times \frac{Z'}{100\%} \times UR_{GK} = GLB_{GK} \times UR_{Beton} - GLB_{GK} \times UR_Z \times \frac{Z'}{100\%} \quad (C7)$$

$$GLB_{Beton} \times UR_{GK} - GLB_{GK} \times UR_{Beton} = GLB_Z \times \frac{Z'}{100\%} \times UR_{GK} - GLB_{GK} \times UR_Z \times \frac{Z'}{100\%} \quad (C8)$$

$$GLB_{Beton} \times UR_{GK} - GLB_{GK} \times UR_{Beton} = \frac{Z'}{100\%} \times (GLB_Z \times UR_{GK} - GLB_{GK} \times UR_Z) \quad (C9)$$

$$Z' = \frac{GLB_{Beton} \times UR_{GK} - GLB_{GK} \times UR_{Beton}}{GLB_Z \times UR_{GK} - GLB_{GK} \times UR_Z} \times 100\% \quad (C10)$$

Gleichung (C10) entspricht Gleichung (2-1) in Abschnitt 2.1.1.

Die Gleichungen (2-6) und (2-7) in Abschnitt 2.1.1.4 können erhalten werden, indem das Glühbeständige bzw. der unlösliche Rückstand in Gleichung (C10) durch den Calciumoxidgehalt ersetzt werden.

Zur Ermittlung der Bestimmungsgleichung des Gesteinskörnungsanteils werden die Gleichungen (C1) und (C2) nach dem Zementanteil  $Z'$  aufgelöst.

$$\frac{Z'}{100\%} = \frac{UR_{Beton} - UR_{GK} \times \frac{G'}{100\%}}{UR_Z} \quad (C11)$$

$$\frac{Z'}{100\%} = \frac{GLB_{Beton} - GLB_{GK} \times \frac{G'}{100\%}}{GLB_Z} \quad (C12)$$

Nach Gleichsetzung der Gleichungen (C11) und (C12), können diese nach dem Gesteinskörnungsanteil  $GK'$  aufgelöst werden.

$$\frac{GLB_{Beton} - GLB_{GK} \times \frac{G'}{100\%}}{GLB_Z} = \frac{UR_{Beton} - UR_{GK} \times \frac{G'}{100\%}}{UR_Z} \quad (C13)$$

$$(GLB_{Beton} - GLB_{GK} \times \frac{G'}{100\%}) \times UR_Z = (UR_{Beton} - UR_{GK} \times \frac{G'}{100\%}) \times GLB_Z \quad (C14)$$

$$GLB_{Beton} \times UR_Z - GLB_{GK} \times \frac{G'}{100\%} \times UR_Z = GLB_Z \times UR_{Beton} - GLB_Z \times UR_{GK} \times \frac{G'}{100\%} \quad (C15)$$

$$GLB_Z \times UR_{GK} \times \frac{G'}{100\%} - GLB_{GK} \times \frac{G'}{100\%} \times UR_Z = GLB_Z \times UR_{Beton} - GLB_{Beton} \times UR_Z \quad (C16)$$

$$(GLB_Z \times UR_{GK} - GLB_{GK} \times UR_Z) \times \frac{G'}{100\%} = GLB_Z \times UR_{Beton} - GLB_{Beton} \times UR_Z \quad (C17)$$

$$G' = \frac{GLB_Z \times UR_{Beton} - GLB_{Beton} \times UR_Z}{GLB_Z \times UR_{GK} - GLB_{GK} \times UR_Z} \times 100\% \quad (C18)$$

Gleichung (C18) entspricht Gleichung (2-2) in Abschnitt 2.1.1.

Werden die Erfahrungswerte der Norm DIN 52170-2 aus Abschnitt 2.1.1.2 in Gleichung (C10) eingesetzt, so ergibt sich:

$$Z' = \frac{GLB_{Beton} \times 98 - 99 \times UR_{Beton}}{99 \times 98 - 99 \times 0} \times 100\% \quad (C19)$$

$$Z' = \frac{GLB_{Beton} \times 98 - 99 \times UR_{Beton}}{99 \times 98} \times 100\% \quad (C20)$$

$$Z' = \frac{GLB_{Beton} \times 98}{99 \times 98} \times 100\% - \frac{99 \times UR_{Beton}}{99 \times 98} \times 100\% \quad (C21)$$

$$Z' = 1,01 \times GLB_{Beton} - 1,02 \times UR_{Beton} \quad (C22)$$

Beim Einsetzen der Erfahrungswerte in Gleichung (C18) ergibt sich:

$$G' = \frac{99 \times UR_{Beton} - GLB_{Beton} \times 0}{99 \times 98 - 99 \times 0} \times 100\% \quad (C23)$$

$$G' = 1,02 \times UR_{Beton} \quad (C24)$$

Für kalkstein- oder dolomithaltige Gesteinskörnungen treffen die Erfahrungswerte aus DIN 52170-2 nicht zu, da sich reiner Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) bzw. Dolomit ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) in Salzsäure vollständig lösen (unlöslicher Rückstand = 0% anstelle des Erfahrungswertes von 98%). Zudem muss für reinen Calcit bzw. Dolomit mit einem geringeren Glühbeständigen des Betons gerechnet werden, da das  $\text{CO}_2$  dieser Phasen beim Glühen ausgetrieben wird. Der Zementgehalt kann trotz kalkstein- oder dolomithaltiger Gesteinskörnung berechnet werden, indem der carbonatische Anteil der Gesteinskörnung bei der Bestimmung des Zementgehaltes rechnerisch entfernt und bei der Bestimmung des Gesteinskörnungsanteils rechnerisch addiert wird. Hierzu wird der  $\text{CO}_2$  –Gehalt verwendet und zunächst in Calciumcarbonat umgerechnet.

Der Umrechnungsfaktor vom  $\text{CO}_2$  –Gehalt auf den  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt ergibt sich aus:

$$\frac{\text{CaCO}_3}{\text{CO}_2} = \frac{100 \text{ g/mol}}{44 \text{ g/mol}} = 2,27 \quad (C25)$$

$$\text{CaCO}_3 = 2,27 \times \text{CO}_2 \quad (C26)$$

Da beim Glühbeständigen der  $\text{CO}_2$  –Anteil ausgetrieben wird, muss dieser  $\text{CO}_2$  –Anteil zum Glühbeständigen hinzuaddiert werden, um die Abweichung von den Erfahrungswerten auszugleichen. Bei der Bestimmung des unlöslichen Rückstandes wird der gesamte  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt gelöst und muss daher vollständig zum unlöslichen Rückstand addiert werden. Die Faktoren aus Gleichung (C22), die auf den Erfahrungswerten der Norm für säureunlösliche Gesteinskörnungen basieren, werden nicht auf die „Korrekturterme“ für kalkstein- oder dolomithaltige Gesteinskörnungen angewendet.

$$Z' = (1,01 \times GLB_{Beton} + \text{CO}_2) - (1,02 \times UR_{Beton} + 2,27 \times \text{CO}_2) \quad (C27)$$

Um diese Berechnung auf Dolomit zu erweitern, muss der Masseunterschied zwischen Calciumoxid und Magnesiumoxid berücksichtigt werden, da Dolomit eine Einheit  $\text{MgCO}_3$  anstelle des  $\text{CaCO}_3$  enthält.

$$\frac{\text{CaO}}{\text{MgO}} = \frac{56 \text{ g/mol}}{40,3 \text{ g/mol}} = 1,39 \quad (C28)$$

$$\text{CaO} = 1,39 \times \text{MgO} \quad (C29)$$

Für jedes Mol Magnesiumoxid das addiert wird, wird ein Mol Calciumoxid subtrahiert.

$$Z' = (1,01 \times GLB_{Beton} + \text{CO}_2) - (1,02 \times UR_{Beton} + 2,27 \times \text{CO}_2 + \text{MgO} - 1,39 \times \text{MgO}) \quad (C30)$$

$$Z' = 1,01 \times GLB_{Beton} - 1,02 \times UR_{Beton} - 1,27 \times CO_2 + 0,39 \times MgO \quad (C31)$$

Die nicht carbonatischen Bestandteile der Gesteinskörnung werden bereits durch die Terme der Gleichung (C22) erfasst.

Analog lässt sich die Gleichung (C24) anpassen, wobei der carbonatische Anteil für den Gesteinskörnungsgehalt  $G'$  hinzuaddiert werden muss:

$$G' = 1,02 \times UR_{Beton} + 2,27 \times CO_2 - 0,39 \times MgO \quad (C32)$$

Gaußsche Fehlerfortpflanzung für die Bestimmung des Zementgehaltes nach DIN 52170-4 gemäß Gleichung (C10)

Für die Berechnung der Fehlerfortpflanzung wurde Gleichung (C10) nach allen Variablen differenziert.

$$\frac{dZ'}{dUR_{Beton}} = \frac{-GLB_{GK}}{GLB_Z \times UR_{GK} - GLB_{GK} \times UR_Z} \times 100\% \quad (C33)$$

$$\frac{dZ'}{dGLB_{Beton}} = \frac{UR_{GK}}{GLB_Z \times UR_{GK} - GLB_{GK} \times UR_Z} \times 100\% \quad (C34)$$

$$\frac{dZ'}{dUR_Z} = \frac{GLB_{GK} \times (GLB_{Beton} \times UR_{GK} - GLB_{GK} \times UR_{Beton})}{(GLB_Z \times UR_{GK} - GLB_{GK} \times UR_Z)^2} \times 100\% \quad (C35)$$

$$\frac{dZ'}{dUR_{GK}} = \frac{-GLB_{Beton} \times GLB_{GK} \times UR_Z + GLB_Z \times GLB_{GK} \times UR_{Beton}}{(GLB_Z \times UR_{GK} - GLB_{GK} \times UR_Z)^2} \times 100\% \quad (C36)$$

$$\frac{dZ'}{dGLB_{GK}} = \frac{-UR_{Beton} \times GLB_Z \times UR_{GK} + UR_Z \times GLB_{Beton} \times UR_{GK}}{(GLB_Z \times UR_{GK} - GLB_{GK} \times UR_Z)^2} \times 100\% \quad (C37)$$

$$\frac{dZ'}{dGLB_Z} = \frac{-UR_{GK} \times (GLB_{Beton} \times UR_{GK} - GLB_{GK} \times UR_{Beton})}{(GLB_Z \times UR_{GK} - GLB_{GK} \times UR_Z)^2} \times 100\% \quad (C38)$$



Der Gesamtfehler für den Zementgehalt  $\Delta Z'$  ergibt sich anschließend durch Gleichung (C39).

$$\Delta Z' = \frac{dz'}{dUR_{Beton}} \times \Delta UR_{Beton} + \frac{dz'}{dGLB_{Beton}} \times \Delta GLB_{Beton} + \frac{dz'}{dUR_Z} \times \Delta UR_Z + \frac{dz'}{dUR_{GK}} \times \Delta UR_{GK} + \frac{dz'}{dGLB_{GK}} \times \Delta GLB_{GK} + \frac{dz'}{dGLB_Z} \times \Delta GLB_Z \quad (C39)$$

### Formel zur Bestimmung des Zementgehaltes nach BS 1881-124

Die Bestimmung des Zementgehaltes nach BS 1881-124 basiert auf dem Calciumgehalt des Betons. Dieser kann wie folgt angegeben werden:

$$CaO_{Beton} = CaO_Z \times \frac{Z'}{100\%} + CaO_{GK} \times \frac{G'}{100\%} \quad (C40)$$

Der Beton setzt sich aus dem Zementanteil, dem Gesteinsanteil sowie dem Wasseranteil zusammen, der nach Trocknung noch im Beton gebunden ist. Es wird angenommen, dass dieser Wasseranteil 23% des Zementgehaltes entspricht [Pow; Bro 1946].

$$1 = \frac{Z'}{100\%} + \frac{G'}{100\%} + 0,23 \times \frac{Z'}{100\%} \quad (C41)$$

$$1 = \frac{G'}{100\%} + 1,23 \times \frac{Z'}{100\%} \quad (C42)$$

$$\frac{G'}{100\%} = 1 - 1,23 \times \frac{Z'}{100\%} \quad (C43)$$

Wird Gleichung (C43) in Gleichung (C40) eingesetzt, so ergibt sich:

$$CaO_{Beton} = CaO_Z \times \frac{Z'}{100\%} + CaO_{GK} \times (1 - 1,23 \times \frac{Z'}{100\%}) \quad (C44)$$

$$CaO_{Beton} = CaO_Z \times \frac{Z'}{100\%} + CaO_{GK} - 1,23 \times \frac{Z'}{100\%} \times CaO_{GK} \quad (C45)$$

$$CaO_{Beton} = \frac{Z'}{100\%} \times (CaO_Z - 1,23 \times CaO_{GK}) + CaO_{GK} \quad (C46)$$

$$Z' = \frac{CaO_{Beton} - CaO_{GK}}{(CaO_Z - 1,23 \times CaO_{GK})} \times 100\% \quad (C47)$$

Gleichung (C47) entspricht Gleichung (2-9) in Abschnitt 2.1.2.

### Formel zur Berechnung des Volumenverhältnisses von Zement zu Zementstein

Das Volumen des Zementsteins setzt sich näherungsweise aus dem Volumen des Zementes und des Wassers zusammen. Unterschiedliche Volumina des Wassers in verschiedenen Bindungsformen werden hierbei vernachlässigt.

$$\frac{V_Z}{V_{Zst.}} \approx \frac{V_Z}{V_Z + V_W} \quad (\text{C48})$$

Wird die Gleichung durch das Volumen des Zementes geteilt ergibt sich:

$$\frac{V_Z}{V_{Zst.}} \approx \frac{1}{1 + \frac{V_W}{V_Z}} \quad (\text{C49})$$

Das Volumen des Wassers und des Zements kann jeweils über deren Masse und Dichte beschrieben werden:

$$V_W = \frac{m_W}{\rho_W} \quad (\text{C50})$$

$$V_Z = \frac{m_Z}{\rho_Z} \quad (\text{C51})$$

Durch Einsetzen dieser Gleichungen in Gleichung (C49) wird folgender Ausdruck erhalten:

$$\frac{V_Z}{V_{Zst.}} \approx \frac{1}{1 + \frac{\frac{m_W}{\rho_W}}{\frac{m_Z}{\rho_Z}}} \quad (\text{C52})$$

$$\frac{V_Z}{V_{Zst.}} \approx \frac{1}{1 + \frac{m_W}{m_Z} \times \frac{\rho_Z}{\rho_W}} \quad (\text{C53})$$

$$\frac{V_Z}{V_{Zst.}} \approx \frac{1}{1 + \frac{w}{Z} \times \frac{\rho_Z}{\rho_W}} \quad (\text{C54})$$

Gleichung (C54) entspricht Gleichung (6-1) in Abschnitt 6.3.3.2.